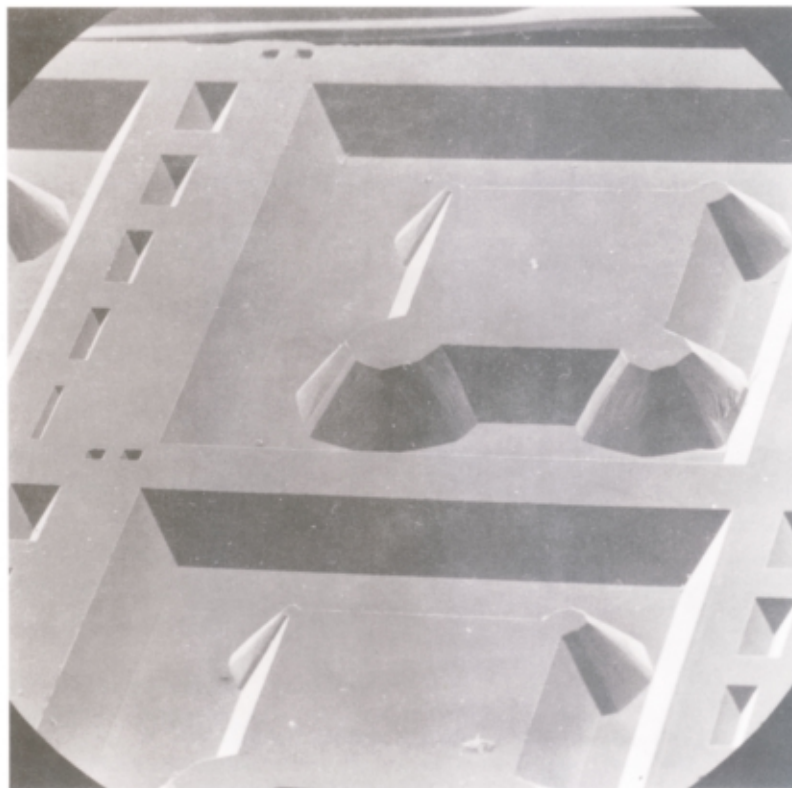


# VAKUUMIST

ČASOPIS ZA VAKUUMSKO ZNANOST, TEHNIKO IN TEHNOLOGIJE, VAKUUMSKO  
METALURGIJO, TANKE PLASTI, POVRŠINE IN FIZIKO PLAZME

LJUBLJANA, DECEMBER 97

LETNIK 17, ŠT. 4, 1997



## VSEBINA

- Mikroobdelava silicija (I. del) (D. Resnik)

---

- Možnosti nadomeščanja elektrokemijskih postopkov nanašanja tankih zaščitnih prevlek z ekološko neoporečnimi PVD postopki (II. del) (P. Panjan)

---

- Fizikalne osnove metod za analizo površin trdnih snovi in tankih plasti (M. Ambrožič)

---

- Elektrokemijske in površinsko analitične raziskave trdnih nitridnih prevlek (I. Milošev)

---

- Žarnica (II. del) (S. Južnič)

---

- NASVETI (J. Gasperič)

---

- DRUŠTVENE NOVICE

---

Slika na naslovni strani prikazuje posnetek preskusne silicijeve mikrostrukture, narejen z vrstičnim elektronskim mikroskopom. Struktura, ki je bila narejena z mokrim jedkanjem v **Laboratoriju za elektronske elemente** na **Fakulteti za elektrotehniko v Ljubljani**, se uporablja za **senzor nizkih tlakov**. Prikazana je zadnja stran takega senzorja z izginjajočimi kompenzacijskimi strukturami, ki kompenzirajo hitro spodjedkavanje konveksnih robov. Ko dosežemo končno globino in s tem debelino silicijeve membrane, ostane na sredini otok v obliki pravilno prisekane piramide, ki rabi za odpravo nelinearnosti odziva pri nizkih tlakih reda 10 mbar.

Silicijevi senzori tlaka so le eden od primerov uporabe **mikroobdelave silicija** v senzorske in aktuatorске namene, s katerim se raziskovalno in razvojno ukvarja Laboratorij za elektronske elemente na Fakulteti za elektrotehniko v Ljubljani. Postopek mikroobdelave silicija in možnosti uporabe le-tega, so podrobneje opisani v članku **dr. Draga Resnika**.

### Obvestilo

Naročnike Vakuumista prosimo, da čim prej poravnate naročnino za leto 1998.

Cena štirih števil, kolikor jih bo izšlo v letu, je 2000,00 tolarjev.

### SPONZORJI VAKUUMISTA:

- **Ministrstvo za znanost in tehnologijo**
- **Ministrstvo za šolstvo in šport**
- **Balzers PFEIFFER GmbH, Dunaj**

- VAKUUMIST
- Izdaja Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije
- Glavni in odgovorni urednik: dr. Peter Panjan
- Uredniški odbor: mag. Andrej Demšar, dr. Jože Gasperič (urednik za področje vakuumске tehnike in sistemov), dr. Bojan Jenko, dr. Monika Jenko (urednica za področje vakuumске metalurgije), dr. Ingrid Milošev, dr. Miran Mozetič, dr. Vinko Nemanič, Marjan Olenik, dr. Boris Orel, mag. Andrej Pregelj, dr. Vasilij Prešern in dr. Anton Zalar
- Lektor: dr. Jože Gasperič
- Naslov: Uredništvo Vakuumista, Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije, Teslova 30, 1000 Ljubljana, tel. (061)177 66 00
- Številka žiro računa: Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije, 50101-678-52240
- Grafična obdelava teksta: Jana Strušnik
- Tisk: PLANPRINT, d.o.o. - Littera picta, Rožna dolina, c. IV/32-36, 1000 Ljubljana
- Naklada 400 izvodov

## MIKROOBDELAVA SILICIJA (I. del)

**Drago Resnik**, Laboratorij za elektronske elemente, Fakulteta za elektrotehniko, Tržaška 25, 1000 Ljubljana

### Micromachining of Silicon (Part I)

#### ABSTRACT

This paper presents an overview of techniques and fields involved in advanced micromachining of silicon. As the market demands new and sophisticated sensors and actuators in a various fields of nowadays life, the micromachining as a tool is in a constant progress, sometimes even ahead of manufacturers needs. As a supplement to microelectronics it is capable to offer new solutions in area of microelectromechanical systems.

#### POVZETEK

V članku je prikazan pregled raznih tehnik, ki se danes največ uporabljajo pri mikroobdelavi silicija. Tržišče dandanes zahteva vedno nove in dovršene senzorje in aktuatorje na različnih področjih našega življenja. Tako je tudi področje mikroobdelave neprestano v razvoju, neredko pa celo prehiteva potrebe trga. Kot dopolnilna veja mikroelektronike tvori skupaj z njo tudi novo vejo, imenovano mikroelektromehanski sistemi.

### 1 Uvod

Silicij je že več kot pol stoletja poznan kot tisti osnovni material z izrednimi električnimi lastnostmi, ki ga uporabljamo za izdelavo elektronskih elementov in v zadnjih desetletjih za mikroelektronska integrirana vezja, ki posegajo danes že globoko v submikronsko tehnologijo. Silicij pa se uveljavlja čedalje bolj tudi kot material z izrednimi mehanskimi lastnostmi, kot so odzivi na natezne, tlačne, strižne napetosti, elastičnost, toplotna prevodnost in odpornost proti utrujanju materiala. Te lastnosti omogočajo izdelavo širokega spektra tridimenzionalnih senzorskih in aktuatorskih struktur z orodji mikroobdelave silicija /1-6/.

Mikroobdelava silicija je način obdelave standardne silicijeve podlage v primerne elektromehanske strukture, ki bodo izkoriščale razne mehanske lastnosti silicija z uporabo standardnih planarnih mikroelektronskih postopkov in novih jedkalnih ter bondirnih tehnik, tudi globinsko v podlago. Na isti podlagi pa kljub temu še vedno želimo ohraniti električne lastnosti že izdelanih elektronskih sestavnih delov na površini. Dasiravno bo govor le o mikroobdelavi silicija, pa se izraz mikroobdelava uporablja tudi pri drugih materialih, kot so kremen, GaAs, InP, keramika itd.

#### 1.1 Mikroobdelava kot funkcionalna dopolnitev mikroelektronike

Ker je silicij kot polprevodniški material zelo natančno raziskan in poznan, obstajajo seveda težnje, da se gradi na teh spoznanjih tudi dodatne strukture, ki izkoriščajo navedene mehanske lastnosti.

Postopki in tehnološke operacije za izdelavo elektronskih sestavnih delov in vezij na siliciju so že tako dovršene, da se mikroobdelava, kot dodaten proces za razširitev funkcionalnosti posameznih vezij, ponuja kar sama od sebe.

Dandanes razpolagamo z zelo visokokvalitetnim, brezdefektnim silicijevim monokristalom velikih dimenzij in

dostopne cene, kar je eden od prvih pogojev za 3D-mikrostrukture točnih dimenzij, zahtevnih oblik in električnih ter mehanskih lastnosti.

Orodja, kot so tehnike nanosa raznih prevodnih in izolacijskih plasti, mokro ter suho jedkanje silicija in drugih tankih plasti, natančni fotolitografski postopki, so na voljo v vsaki mikroelektronski industriji za takomenovano planarno tehnologijo (postopki omejeni na zgornjih 5-10  $\mu\text{m}$  globine silicijeve rezine). Ista orodja in tehnike so uporabljene tudi kot pomoč za tridimenzionalno obdelavo silicija čez celo globino podlage za realizacijo mikroelektromehanskih struktur.

Dve osnovni lastnosti, ki omogočata mikroobdelavo silicija sta anizotropno vedenje različnih kristalnih ravnin silicija in pa selektivnost jedkanja glede na maskirne plasti. Za mikroobdelavo so posebej primerne silicijeve rezine orientacije (100) zaradi svojih anizotropnih lastnosti, saj se te ravnine jedkajo znatno hitreje od drugih. V sedemdesetih letih je bil dosežen viden napredek pri mikroobdelavi z izpopolnitvijo tehnik jedkanja s samoustavljanjem na močno dopiranih  $\text{P}^+$  plasteh silicija, v osemdesetihletih pa so bile razvite še druge precizne elektrokemijske samoustavitvene tehnike, kar je omogočilo široko uporabo mikroobdelave. Poleg silicija orientacije (100) se za posebne vertikalne strukture uporablja tudi silicij z orientacijo (110).

#### 1.2 Polja uporabe mikroobdelave

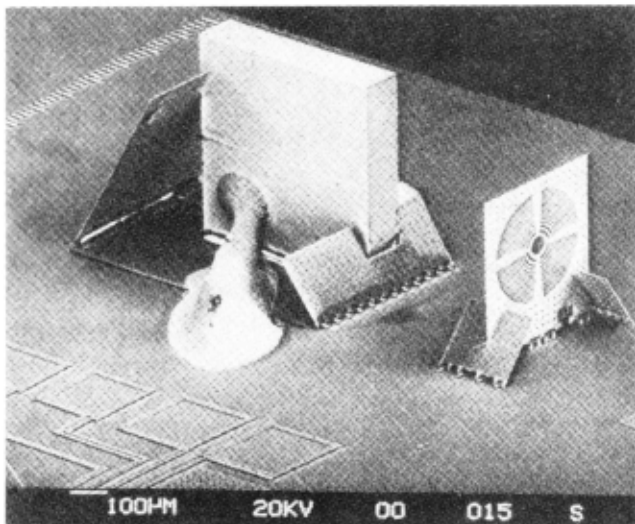
Potrebe po zaznavanju in merjenju fizikalnih veličin so sprožile raziskave in razvoj sensorike, ki naj bi bila podaljšana veja mikroelektronike. Precej časa je minilo, da so periferne enote ujele hitro se razvijajočo planarno tehnologijo izdelave visokointegriranih vezij. Ta razvoj je bil možen predvsem z napredkom mikroobdelave silicija. Pod pojmom periferne enote razumemo elemente, ki povezujejo realni svet okolja s krmilnim in procesnim delom vezja. To so:

- senzorji, ki pretvarjajo fizikalne in kemijske veličine v električni signal
- aktuatorji, ki pretvarjajo električni signal v mehansko gibanje

Elementi, ki so utirali pot sensoriki in omogočili preboj tudi mikroobdelavi, so bili nedvomno senzorji pritiska in merilniki pospeška (akcelerometri). Dandanes najdemo mikroobdelavo silicija na vseh področjih življenja: od avtomobilov, mikrorobotike, biomedicine, vesoljskih programov, optike ter še kje /3/.

Vedno znova se pojavljajo zahteve po senzorijskih novih fizikalnih veličin raznih merilnih območij, točnosti, novih zahtevnih merilnih okolij, čedalje manjših dimenzij in večje zanesljivosti.

V zadnjih letih so se povečale težnje po izdelavi takomenovanih inteligentnih ("smart") senzorjev, kjer 3D mikroelektromehanske strukture realiziramo skupaj z integriranim vezjem na isti podlagi, vsaj tam, kjer to uporaba dopušča /6/.

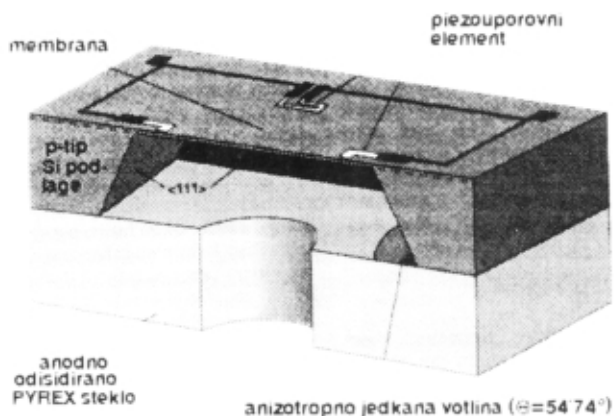


Slika 1. Posnetek SEM mikro-Fresnelove leče, izdelane z mikroobdelavo v povezavi z lasersko diodo. [3]

## 2 Globinska in površinska mikroobdelava silicija

- globinska mikroobdelava silicija po celi debelini podlage (bulk micromachining)

Pri tej tehnologiji, ki se tudi največ uporablja, potekajo obdelave za realizacijo strukture na obeh straneh rezine. Na sprednji strani se ponavadi izdelava plast, ki bo omogočila samoustavitev jedkanja ter tudi funkcionalne elektronske elemente (piezorezistorje, vezja, PZT aktuatorske plasti), na zadnji strani pa se izvaja preko fotolitografsko definiranih področij anizotropno jedkanje do končne strukture. Težava je v dolgih časih, ki so potrebni, da se izvrši jedkanje skozi celo strukturo do želene globine skupaj z zahtevo po zelo precizni dvostranski fotolitografiji, saj se morajo maskirni vzorci na sprednji strani točno ujemati z vzorci na zadnji strani rezine. Za večino struktur je to neizogibna tehnika, ki se tudi najbolj množično uporablja. Zaradi narave anizotropnega mokrega jedkanja (100) silicija, ki se jedka

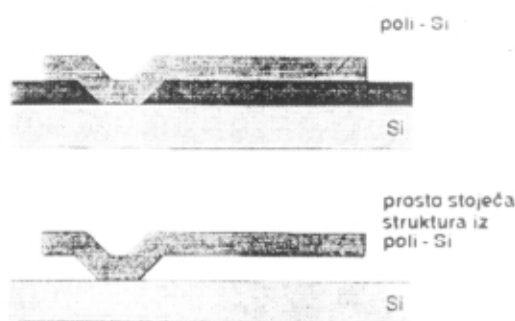


Slika 2 Značilen primer globinske mikroobdelave silicija je piezouporovni senzor tlaka, ki je bil in je še vlečni konj te nove tehnologije. Upogib membrane zaradi pritiska se zazna na difuzijskih piezouporih  $p^+$  [2].

pod kotom  $54,7^\circ$ , so dimenzije tako izdelanih struktur precej večje, kot bi bile, če bi jih izdelali z površinsko mikroobdelavo. Vendar funkcionalnost in robustnost, ki je za potrebne nekatere uporabe, dosežemo le s to tehniko.

- površinska mikroobdelava (surface micromachining)

Ima nekatere prednosti pred globinsko mikroobdelavo, vsaj pri mikrostrukturah, ki to v osnovi dovoljujejo. Mehanska struktura tukaj ni narejena v globino podlage, pač pa izključno na površini s kombinacijo več tankih plasti, nanesenih s CVD postopki na silicijevo podlago. S fotolitografskimi postopki v kombinaciji s plazemskimi in mokrimi jedkanji sukcesivno definiramo obliko struktur posameznih plasti in nato z mokrim jedkanjem odstranimo žrtvovane plasti, tako da se začne mikrostruktura vesti kot prosto gibajoča.

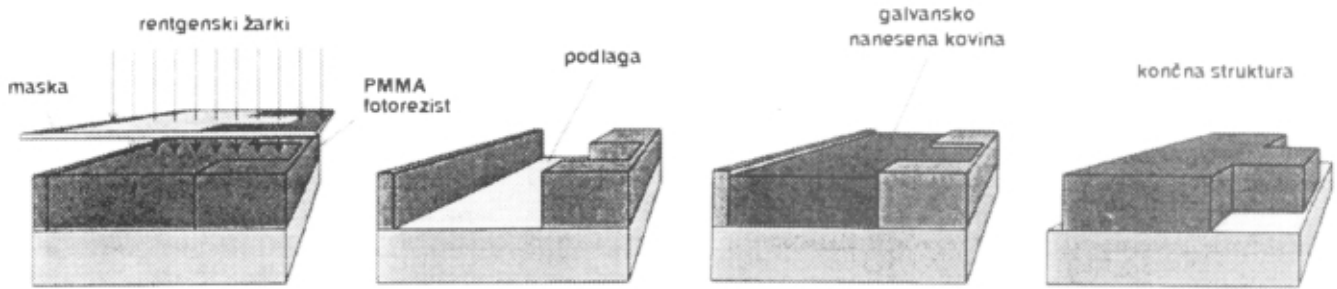


Slika 3 Osnovni princip površinske mikroobdelave je mehanska struktura enostransko vpetega peresa polisilicija. Po jedkanju žrtvovane plasti ( $SiO_2$ ) nam ostane prosto stoječa vzmet [9].

Žrtvovane, vmesne plasti (sacrificial layers), so ponavadi boro- ali fosforosilikatna stekla; plasti, ki ostanejo in tvorijo končno strukturo, pa so ponavadi polikristalni silicij ali silicijev LPCVD nitrid. Slabe mehanske in električne lastnosti teh polikristalnih in amorfni plasti so se z novimi tehnologijami in spoznanji na področju tankih plasti izboljšale (n.pr. zmanjšane napetosti, ki so posledica nanašanja), da se metoda čedalje več uporablja. Tako izdelane 3D-strukture imajo omejitve v z smeri in so omejene z zmogljivostmi tehnik nanašanja in jedkanja in lastnostmi tankih plasti, zato grede največ do globine  $5 \mu m$ . S tehnikami bondiranja na drugo silicijevo podlago ali steklo ter tanjšanja pa se uporabnost razširi. Prednost površinske mikroobdelave silicija pred globinsko je tudi v tem, da uporabljamo le enostransko fotolitografijo, kar nenazadnje pomeni cenejšo opremo.

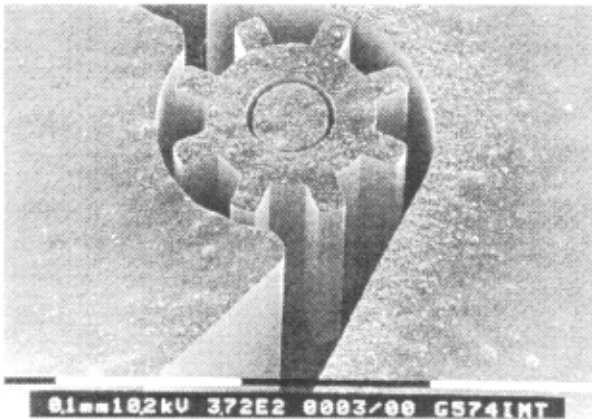
### LIGA

Za 3D-strukture z visokim razmerjem vertikalne dimenzije proti lateralnim je bil razvit postopek LIGA (Litographie-Galvanoformung-Abformung) [7]. V tem primeru mikroobdelave so mikrostrukture ponavadi kovinske ali pa plastični odlitki. Z x-žarkovno fotolitografijo se skozi ustrezno masko preslika neka planarna oblika mikrostrukture čez debelo plast fotopolimera PMMA (ta debelina fotopolimera je tudi končna debe-



Slika 4. Predstavitev osnovnih korakov postopka LIGA

lina mikrostrukture) na pomožno podlago s prevodno kovinsko plastjo. Sledi razvijanje PMMA, nato pa selektiven elektrokemijski nanos kovine (npr. Ni, Cu) v praznine, kjer smo odstranili osvetljen PMMA. Nato



Slika 5 Mikroturbina, izdelana iz niklja po postopku LIGA [7]. Premer rotorja je  $130\ \mu\text{m}$ , višina pa  $150\ \mu\text{m}$ . Maksimalna hitrost vrtenja je 150000 obratov na minuto, trajnost pa  $10^8$  vrtljajev. Mikroturbino lahko uporabimo kot merilnik pretoka.

odstranimo neosvetljen rezist. Ostane mikrostruktura, ki jo lahko uporabimo direktno, ko jo odstranimo s podlage ali kot matrico za nadaljnje brizganje komplementarnih struktur. S to tehniko se izdeluje mikrokonektorje, zobniške prenose za ure, mikroturbine itd.

Prednost postopka LIGA je, da lahko izdelamo mikrostrukture enakih ali večjih debelin kot pri masivni ("bulk") mikroobdelavi, ohranimo pa natančnost lateralnih dimenzij kot pri površinski mikroobdelavi. Temperaturne obdelave ne presegajo  $200^\circ\text{C}$ .

### 3. Struktura in lastnosti kristalne mreže silicija

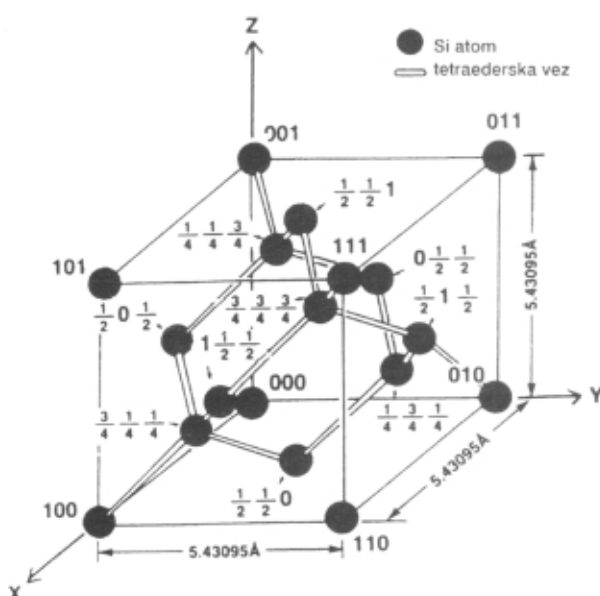
Kot smo omenili spada Si v družino kristalov s kubično mrežo in ima diamantno strukturo [8]. To pomeni, da ima dve ploskovno centrirani osnovni celici, ki imata izhodišče premaknjeno med seboj za  $(1/4, 1/4, 1/4)$  (vogalni atom druge kocke leži na četrtini razdalje glavne diagonale prve kocke). To nam zelo dobro ponazarja sl. 6.

Pri obravnavi kristalnih mrež lahko definiramo atomske ravnine, kjer so atomi urejeni periodično. Ker ima vsaka od teh atomskih ravnin drugačno, sebi lastno postavitve atomov, se lahko zaradi tega razlikujejo tudi njene mehanske, fizikalne in električne lastnosti. Torej se različne atomske ravnine vedejo anizotropno. To pa je izredno pomembno za izdelavo različnih polprevodniških struktur, tako mikroelektronskih, kot tudi mikroelektromehanskih, izdelanih z mikroobdelavo.

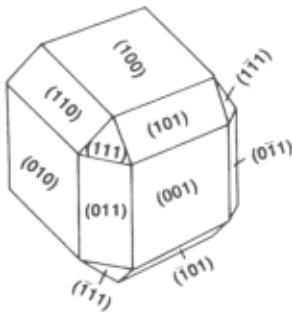
V kubičnem sistemu so ravnine, kot npr.  $(hkl)$ ,  $(khl)$ ,  $(hkl)$  in  $(lkh)$ , ekvivalentne med seboj in jih imenujemo ravnine forme, ter jih označujemo kot  $\{hkl\}$ . V kubičnem sistemu tudi vedno velja, da je smer (orientacija)  $\{hkl\}$  vedno pravokotna na ravnino  $(hkl)$ .

Preprost način za predstavitev medsebojne lege posameznih ravnin pri siliciju prikazujemo na modelu na sl. 7, ki vsebuje skupino  $\{100\}$ ,  $\{110\}$  in  $\{111\}$  ravnin.

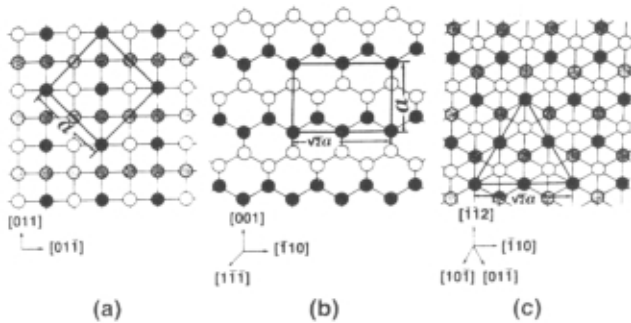
Mehanske, fizikalne, kemijske in električne lastnosti so funkcija kristalne orientacije, kar je postalo očitno že pri mikroelektronski tehnologiji izdelave elementov MOS, ki na podlagah neke orientacije ne dajejo zadovoljivih rezultatov. Te osnovne razlike lastnosti posameznih orientacij pripisujemo predvsem površinski razporeditvi atomov Si in razdaljam med posameznimi ravninami kristalne mreže. Na sl. 8 je grafično ponazorjena ta razlika med tremi najbolj pogosto uporabljanimi orientacijami Si v polprevodniški tehnologiji. Vidimo, kako



Slika 6. Struktura osnovne celice silicijevega kristala



Slika 7. 3D-model kubičnega sistema silicija, ki vključuje {100}, {110} in {111} ravnine



Slika 8. Planarna atomska postavitev pri treh osnovnih orientacijah silicija: (a) <100>, (b) <110>, (c) <111>

Tabela 1. Lastnosti silicija pri treh osnovnih orientacijah

Lastnosti	Orientacija		
	<100>	<110>	<111>
razdalja med atomi (nm)	0,543	0,384	0,313
Youngov modul (kN/mm <sup>2</sup> )	130	170	190
površinska energija (J/m <sup>2</sup> )	2,13	1,51	1,23
atomska gostota (10 <sup>14</sup> /cm <sup>2</sup> )	6,78	9,59	15,66
gostota prostih vezi (10 <sup>14</sup> /cm <sup>2</sup> )	6,78	9,59	11,76

so atomi planarno razporejeni, če gledamo kristal na površini. Različno senčenje atomov pa se nanaša na različne atomske plasti. Za vsako orientacijo so prikazane tudi ravnine osnovnih celic. Anizotropne lastnosti kristala se nanašajo predvsem na energijo nepopolno vezanih površinskih atomov (na število prostih vezi oziroma vezi na enoto površine kristala). To omogoča mikroobdelavo in delovanje silicijevih struktur.

#### 4 Sklep

Preboj v svet senzorike in mikroelektromehanskih sistemov je dokončno izvršen in mikroobdelava kot suplementarna veja mikroelektronike ljudem reže danes že velik kos pogače na svetovnem trgu. Nove potrebe po specifičnih mikrostrukturah pa narekujejo tudi nove inovativne tehnološke postopke in rešitve na področju mikroobdelave. To pa nam omogočajo tako temeljna znanja kot tudi aplikativna.

V naslednji številki časopisa bomo podali razširjen pregled osnovnih orodij mikroobdelave, ki so danes v uporabi, mehanizmov, ki nas pripeljejo do začrtanih mikrostruktur, ter del rezultatov, ki sledijo iz dela v Laboratoriju za elektronske elemente na Fakulteti za elektrotehniko v Ljubljani.

#### 8 Literatura

- /1/ Kurt E. Petersen, IEEE Proc., Vol. 70, No 5, May 1982.
- /2/ J. Bryzek, K. Petersen, W. Mc Culley, IEEE Spectrum, 20-31, May 1994.
- /3/ M. Pottenger, B. Eyre, E. Kruglick, G. Lin, Solid State Technology, 89-96, Sep. 1997, 89-96.
- /4/ J.B. Angell, S.C. Terry, P.W. Barth, Scientific American, April, 1983, 36-47.
- /5/ H.-J. Roelke, H.F. Schlaak, Siemens review-R&D Specialspring 1990.
- /6/ K.D. Wise, K. Najafi, Science, Vol. 254, Nov.(1991) 1334-1342.
- /7/ P. Bley, Interdisciplinary Science Reviews, Vol. 18, No. 3 (1993) 267-272.
- /8/ Fumio Shimura, Semiconductor silicon crystal technology, Academic Press, Inc., 1989.
- /9/ W. Lang, Materials Science and Engineering, Vol. R17, N1, str. 36, Sep. 1996.

#### Zahvala

Za pomoč in vzpodbudo pri nastajanju tega dela se zahvaljujem prof. dr. S. Amonu in drugim sodelavcem Laboratorija za elektronske elemente na Fakulteti za elektrotehniko v Ljubljani.



INŠTITUT ZA ELEKTRONIKO IN VAKUUMSKO TEHNIKO

Teslova ulica 30, POB 2959, 1001 LJUBLJANA, Slovenija

Tel.: (+386 61) 177 66 00 n.c., fax: (+386 61) 126 45 78

Elektronska pošta: IIEVT.group@guest.arnes.si

Domača stran na Internetu: <http://www2.arnes.si/guest/lievt/index.htm>

# MOŽNOSTI NADOMEŠČANJA ELEKTROKEMIJSKIH POSTOPKOV NANAŠANJA TANKIH ZAŠČITNIH PREVLEK Z EKOLOŠKO NEOPOREČNIMI PVD POSTOPKI (II del)

## Elektrokemijske plasti

Peter Panjan, Boris Navinšek, Institut Jožef Stefan, Jamova 39, 1000 Ljubljana

The possibility of replacement of electrodeposited coatings with PVD ones. Electrodeposited coatings (Part II)

### ABSTRACT

Electrodeposition is a well established process for applying metallic coatings to improve surface properties of materials used in engineering practice. In this paper the basic principle as well as properties and applications of galvanic coatings are described.

### POVZETEK

Elektrokemijski postopki nanašanja kovinskih plasti na tehnološko pomembne podlage, so uveljavljeni postopki, ki izboljšajo lastnosti površin. V prispevku opisujemo osnovni princip elektro-kemijskega postopka nanašanja kovinskih plasti, njihove lastnosti in uporabo.

### 1 Uvod

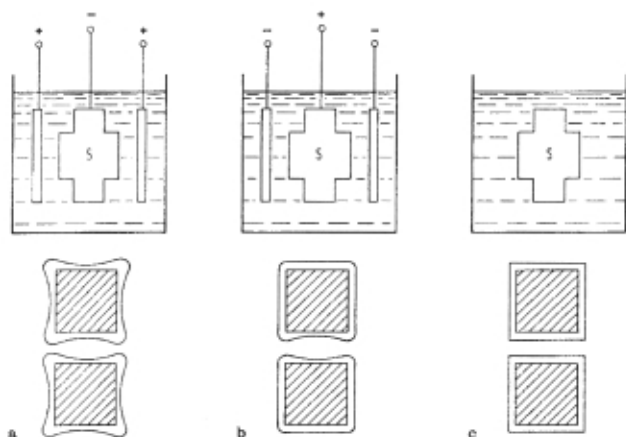
Da bi lažje razumeli, v katerih primerih lahko elektrokemijske prevleke nadomestimo z vakuumskimi (PVD), bomo natančneje opisali bistvo elektrokemijskih postopkov nanašanja, lastnosti tako pripravljenih prevlek in področja njihove uporabe. Ti postopki so v industrijski uporabi že več kot 150 let. Osnova elektrokemijskih postopkov je **elektroliza vodne raztopine kovinskih soli**. Postopek poteka v elektrolitski celici, ki je sestavljena iz dveh polčlenov (polčlen je kombinacija elektroda/elektrolit).

Predmet, ki ga hočemo prevleči s kovino, priključimo v elektrolitski celici kot katodo (kot elektrodo, na kateri se snov nabira). Anoda pa je (z redkimi izjemami, med katere spada npr. kromiranje) iz kovine, ki naj bi rabila kot prevleka. Elektrolit je najpogosteje vodna raztopina soli tiste kovine, iz katere je prevleka. Kadar je predmet,

na katerega nanašamo prevleko, katoda, govorimo o galvanem postopku nanašanja. Kadar pa je predmet anoda v elektrolitski celici, govorimo o anodni oksidaciji. Postopek anodne oksidacije se uporablja za nanos oksidnih prevlek, predvsem na aluminij (eloksacija), v manjši meri pa tudi na podlage iz Ta, Nb, Si, Ti, Zr in Mg. Za oba postopka je značilno, da je debelina prevleke zelo neenakomerna. Nanašanje prevlek lahko poteka tudi brez zunanega tokovnega izvira - govorimo o kemijskem oz. netokovnem nanašanju. Ta postopek uporabljamo predvsem za nanos prevlek na podlage kompliciranih oblik, saj zagotavlja enakomerno debelino po vsej površini. Vsi trije postopki so shematsko prikazani na sliki 1.

### 2 Teorijske osnove elektrokemijskih postopkov nanašanja plasti /1-8/

Nastanek kovinske plasti v procesu elektrolize je v bistvu katodna **redukcija** kovinskih ionov iz elektrolita (kationov):  $M^{n+} + ne^- \rightarrow M$ . Verjetnost za ta proces je odvisna od materiala iz katerega je katoda, od koncentracije soli v raztopini in njene temperature. Ker so za prehod ionov v elementarno stanje potrebni elektroni, pride pri tem procesu na kovini do primankljaja elektronov in zato do potencialne razlike med katodo in elektrolitom. Reakcija na anodi je v bistvu **oksidacija**. Atomi kovine, iz katere je anoda, v obliki kationov prehajajo v raztopino:  $M \rightarrow M^{n+} + ne^-$ . Verjetnost za to reakcijo je odvisna od kovine. Pri cinku je bistveno večja kot pri bakru. Pri enakih koncentracijah soli odda torej cinkova pločevina več kationov kot bakrena. Elektroni, ki se pri reakciji sprostijo, ostanejo na kovini, kjer pride do njihovega prebitka. Med kovino in elektrolitom se zato pojavi potencialna razlika, ki je odvisna od vrste kovine, koncentracije kovinskih ionov v raztopini in temperature elektrolita. Če ni izmenjave materiala in energije, so procesi med elektrodo in elektrolitom v ravnotežju. Elektroliza poteka le tedaj, ko je elektrolitska celica priključena na vir napetosti; to pomeni, da od zunaj dovajamo energijo. Proces redukcije na katodi in oksidacije na anodi potekata potem sočasno tako, da na anodi sproščeni elektroni preko napetostnega izvira potujejo na katodo, kjer omogočijo redukcijo kovinskih ionov iz raztopine. Napetost med elektrodama v elektrolitski celici mora biti večja od neke mejne vrednosti (to vrednost imenujemo **izločilna napetost**), ki je pri standardnih pogojih (25°C, 101,3 Pa, aktivnost ionov 1 mol/l) kar enaka standardnemu potencialu (**Standardni potencial**, ki velja za standardne pogoje, je napetost (razlika potencialov) med standardno vodikovo elektrodo (platinasta ploščica, pomočena v klorovodikovo kislino, ki jo obliva plinast vodik - njen standardni potencial je po dogovoru nič) in polčlenom kovina/raztopina soli (pri standardnih pogojih)). Izločilna napetost mora biti vsaj tako velika, kot je razlika izločilnih napetosti anionov ( $E_a$ ) in kationov

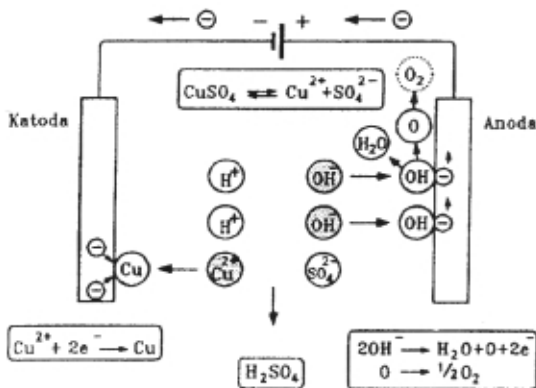


Slika 1. Shema galvankega nanašanja plasti (a), anodne oksidacije (b) in kemijskega (netokovnega) nanašanja (c). Na slikah spodaj je prikazana enakomernost debeline prevlek /1/

( $E_k$ ), ki sodelujejo pri reakciji:  $E_a - E_k = \Delta E$ . Za raztopine drugačnih koncentracij in pri drugih pogojih veljajo druge vrednosti potenciala ( $E$ ), ki ga izračunamo po **Nernstovi enačbi**:

$$E = E_0 + 1,984 \times 10^{-4} (T/z) \log a$$

kjer je  $E_0$  standardni potencial v voltih,  $T$  temperatura v kelvinih,  $z$  pomeni valenco (naboj) ionov in  $a$  je ionska aktivnost v mol/l.



Slika 2. Elektroliza vodne raztopine bakrovega (II) sulfata /8/

Tabela 1. Napetostna vrsta kovin in standardni potencial

Kovina/kation	$E_0(V)$	Kovina/kation	$E_0(V)$
litij/ $Li^+$	-3,01	cink/ $Zn^{2+}$	-0,76
rubidij/ $Rb^+$	-2,98	železo/ $Fe^{2+}$	-0,44
cezij/ $Cs^+$	-2,92	kadmij/ $Cd^{2+}$	-0,40
kalij/ $K^+$	-2,92	indij/ $In^{3+}$	-0,34
barij/ $Ba^{2+}$	-2,92	talij/ $Tl^+$	-0,34
stroncij/ $Sr^{2+}$	-2,89	kobalt/ $Co^{2+}$	-0,27
kalcij/ $Ca^{2+}$	-2,84	nikelj/ $Ni^{2+}$	-0,23
natrij/ $Na^+$	-2,71	kositer/ $Sn^{2+}$	-0,14
magnezij/ $Mg^{2+}$	-2,38	svinec/ $Pb^{2+}$	-0,13
berilij/ $Be^{2+}$	-1,70	baker/ $Cu^{2+}$	+0,35
aluminij/ $Al^{3+}$	-1,66	živo srebro/ $Hg_2^{2+}$	+0,80
titan/ $Ti^{2+}$	-1,63	srebro/ $Ag^+$	+0,80
mangan/ $Mn^{2+}$	-1,18	zlato/ $Au^{3+}$	+1,42
krom/ $Cr^{2+}$	-0,91		

Napetostna razlika med elektrodama je tem večja, čim bolj sta kovini oddaljeni v napetostni vrsti (Tabela 1). Napetost med dvema kovinama lahko razložimo z različno težnjo kovin, da bi oddajale katione v razto-

pino. Za elektrolizo npr. raztopine bakrovega klorida (II) mora biti napetost med elektrodama vsaj 1,01 V. Kovina, ki teže oddaja elektrone ob nastanku kationa (takšna kovina je manj reaktivna), postane anoda.

Poleg želenih reakcij, pri katerih se na katodi izloča atomarna kovina, poteka hkrati tudi nezaželena reakcija, t.j. elektroliza vode. Zato se na katodi kot stranski in nezaželen produkt izloča vodik, na anodi pa kisik. Če je standardni potencial kovine za več kot 1 V bolj negativen kot standardni potencial vodika (npr. titan, aluminij), potem takih kovin ne moremo nanašati z elektrokemijskim postopkom iz vodne raztopine.

Tabela 2. Reakcije na katodi in anodi

	Voda	$2H_2O \rightarrow 2H^+ + 2OH^-$
<b>Katoda</b> (negativen pol)	Želena reakcija	$Me^{++} + 2e \rightarrow Me$
	Nezaželena	$2H^+ + 2e \rightarrow H_2$
<b>Anoda</b> (Pozitiven pol)	Želena reakcija	$Me - 2e \rightarrow Me^{++}$
	Nezaželena	$2OH^- - 2e \rightarrow H_2O + 1/2O_2$

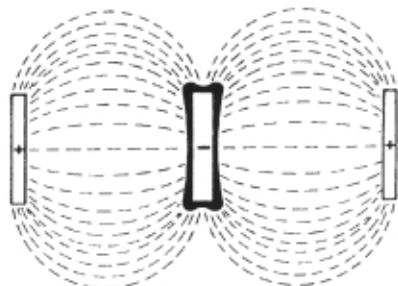
Če imamo pri elektrolizi na razpolago dva ali več kationov oz. anionov, bodo najprej reagirali delci, ki lahko reagirajo ob nižji napetosti. Če so v vodni raztopini ioni neplemenite kovine (npr.  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ), potem se na katodi izloča le vodik. Če so v raztopini ioni srednje žlahtnih kovin ( $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ), potem se na katodi izločata vodik in kovina. Če pa so v raztopini ioni žlahtne kovine ( $Cu^{2+}$ ,  $Ag^+$ ,  $Au^{3+}$ ), potem se na katodi izloča samo kovina. Tako se npr. pri vodni raztopini nikljevega sulfata (VI)  $NiSO_4$  na katodi izloča nikelj in vodik, na anodi pa kisik. Kovino izločimo iz raztopine njene soli tako, da za anodo vzamemo kovino, ki leži višje v **napetostni vrsti**. Le-ta izloči iz raztopin soli vse kovine, ki so v napetostni vrsti na njeni desni.

Poleg reakcij na elektrodah spremljajo elektrolizo tudi drugi pojavi, ki potekajo pred izmenjavo elektronov na elektrodi ali po njej. Če so počasnejši od elektrodnih reakcij, jih lahko ovirajo. Med taka dogajanja sodijo predvsem transportni pojavi (dostop oksidirajočih in reducirajočih delcev do elektrod, pa odvajanje reakcijskih produktov od elektrodnih površin, npr. atomi plinov morajo tvoriti molekule, preden lahko kot mehurčki zapuste raztopino). Zaradi vseh teh "oviralnih procesov" potrebujemo za uspešen potek elektrolize višjo napetost od teoretično izračunane potencialne razlike anodnega in katodnega procesa. To dodatno napetost, ki ima za posledico večjo porabo energije pri elektrolizi, imenujemo **prenapetost**. Na drugi strani pa lahko s spretnim izrabljanjem pojavov prenapetosti izpeljemo nekatere elektrolitske reakcije, ki sicer ne bi potekale na želen način. Tako je galvansko kromanje možno le zato, ker vzporedno z vplivom koncentracije elektrolita izrabljajamo tudi prenapetost vodika. Zato lahko iz vodne raztopine elektrolitsko izločamo ne le

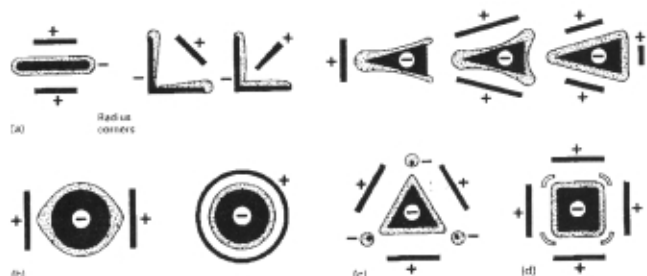




rano geometrijo je težko dobiti enakomerno prevleko po celi površini. Na ostrih robovih predmeta je gostota toka ionov večja kot na ostalih delih površine, zato je tudi prevleka debelejša. Enakomernost debeline plasti lahko izboljšamo tako, da prilagodimo obliko podlage in s pogoji nanašanja. Pri prekrivanju skritih površin (luknje) si pomagajo s pomožnimi anodami.



Slika 3 Porazdelitev toka in debeline galvanske prevleke na katodi (predmetu) [2]



Slika 4 Neenakomernost debeline prevleke v odvisnosti od namestitve anode pri galvanskem nanašanju prevlek na podlage (katode) različnih geometrij [2]

**Galvansko kromanje** poteka v raztopinah kromove kisline CrO<sub>3</sub> (50-500 g/l), ki ji dodamo ustrezen katalizator (sulfat v obliki H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ali Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (2,5 - 4 gl)). Katalizator odločilno vpliva na lastnosti prevleke (trdoto, gostoto raz, obrabno obstojnost, kakor tudi na hitrost nanašanja. Za specifične namene uporabljajo za katalizatorje tudi druge kislinke radikale, npr. H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>. Katalizator moramo dodati v točno določenih koncentracijah. Mehanizem izločanja kroma je zapleten. Tudi vloga katalizatorja ni povsem pojasnjena. Delovna napetost elektrolitske celice je 4-8 V, gostota toka 9-22 A/dm<sup>2</sup> in temperatura 38-43°C. Med elektrolizo se sprosti precej toplote, ki jo moramo na primeren način odvajati.

Od vložene energije se je za nanos kroma porabi le približno 10-12%, večji del se je porabi za izločanje vodika. Z dodatkom katalizatorjev lahko izkoristek povečamo na 20%.

Večina **galvanskih nikljevih plasti** se pripravi po receptu O.P. Watts. Elektrolit je vodna raztopina nikljevega sulfata NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (240-300 g/l), nikljevega klorida NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (40-60 g/l) in borove kisline H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (25-40 g/l). Pri tem je pH elektrolita 4-5, temperatura 25-50°C, gostota katodnega toka 3-7 A/dm<sup>2</sup> in povprečna hitrost nanašanja 40-90 μm/h. Približno 96 do 98% katodnega toka se porabi za nanos niklja, preostali del pa za izločanje vodika.

Osnova za **galvanski nanos zlata** brez legirnih dodatkov je skoraj nevtralna raztopina kalijevega in zlatega cianida, ter aditivov na osnovi fosfatov in citratov. Če raztopini dodamo še soli niklja, kobalta, srebra ali bakra dobimo t.i. **trdo zlato**. Zlitina zlata z manj kot 1 at% Ni, Co, Ag ali Cu, ima bistveno večjo trdoto kot čisto zlato. Boljša je tudi oprijemljivost na podlago. Tudi ostale žlahtne kovine nanašamo iz cianidnih kopeli na podoben način.

**Anodna oksidacija aluminija** pa poteka pri naslednjih pogojih: vodna raztopina z 10 vol% žveplove kisline, temperatura elektrolita 0±5°C in gostota toka 4,6-23 A/dm<sup>2</sup>.

#### 4 Lastnosti elektrokemijskih prevlek

Rast elektrokemijskih prevlek je podobna rasti PVD in CVD prevlek. Razlikujemo štiri različne mikrostrukture elektrokemijskih prevlek. Stebričasta struktura z velikostjo zrn približno 5 μm se pojavi, kadar je elektrolit brez dodatkov, nanos pa poteka pri veliki koncentraciji kovinskih ionov in pri velikih hitrostih nanašanja. Plasti so zelo čiste, imajo veliko gostoto in veliko električno prevodnost. Kadar elektrolitu dodamo aditive, ali če je hitrost nanašanja zadosti velika, se pojavi vlaknasta struktura z bistveno manjšimi zrni kot v prejšnjem primeru. Finozrnata struktura s povprečno velikostjo zrn med 10 in 100 nm nastane, kadar uporabimo elektrolit z kompleksnimi ioni, npr. cianidi. Dodatek aditivov povzroči zmanjšanje velikosti zrn, gostote in električne prevodnosti plasti. Lamelno strukturo plasti dobimo npr., če za elektrolizo uporabimo pulzen tokovni generator. Lamelle so vzporedne s površino podlage. Plasti so v splošnem trše od prej naštetih, vendar imajo večje notranje napetosti.

Struktura in lastnosti kovinskih plasti so odvisne od kemijske sestave elektrolita in njegove temperature, kakor tudi od stopnje kislosti oz. alkalnosti (pH-vrednosti) raztopine. Ti parametri, še zlasti pa gostota električnega toka na enoto površine katode, določajo hitrost nanašanja. Teoretično gledano, ni omejitve glede debeline prevlek, ki jih lahko pripravimo z elektrokemijskimi postopki. Praktična omejitev pa je določena z ekonomičnostjo postopka. Pogosto so težave zaradi notranjih napetosti, ki pa jih lahko zmanjšamo na sprejemljivo vrednost s primerno izbiro parametrov nanašanja.

Pri elektrolitskem nanašanju zaščitnih prevlek je spremljajoči pojav izločanje vodika na katodi (predmetu), ki se lahko absorbira v nekaterih materialih, iz katerega je predmet, in povzroči vodikovo krhkost. Vpdik izločimo iz podlage, če jo po nanosu pregrevamo na temperaturi okrog 200 °C.

Tabela 6 Primerjava nekaterih lastnosti galvansko nanesenih plasti (\*po toplotni obdelavi)

	Ni	Trdi nikelj	Cr	Au	Trdo zlato	Ag	Pt	Pd	Ru	Ru
Gostota (g/cm <sup>3</sup> )	8,9	8,0	6,9	19	17-19	10	21	11,8	12	12
Trdota po Vickersu	150-450	480-1030*	800-1000	50-100	140-250	40-180	500-700	250-400	600-1000	600-900
Električna upornost (μΩ/cm)	7-11	60-80-20*	14-67	2	5-25	1,5-10	10		13-20	
Korozijska obstojnost	zelo dobra	dobra	slaba	zelo dobra	zelo dobra	dobra	zelo dobra	dobra	zelo dobra	zelo dobra
Obrabna obstojnost	dobra	zelo dobra	zelo dobra	slaba	dobra	majhna	zelo dobra	zelo dobra	zelo dobra	zelo dobra
Spajkljivost	zelo dobra	dobra	slaba	zelo dobra	dobra	dobra	dobra	dobra	zmerno dobra	zmerno dobra

## 5 Galvansko nanašanje disperzijskih plasti

Trdoto nekaterih elektrokemijskih prevlek (npr. niklja, kobalta) lahko izboljšamo tako, da vanje vgradimo trdne keramične delce z velikostjo med 0,5 in 5  $\mu\text{m}$  (npr. karbidna zrnca SiC, CrC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WC, diamanta zrnca, ...), ki jih dodamo elektrolitu. Enakomerno gostoto dispergiranih delcev v elektrolitu zagotovimo z intenzivnim mešanjem (z mešalom ali pa z ultrazvokom). Med elektrolizo del dispergiranih delcev prispe na katodo, kjer se vgradijo v kovinsko plast. Nastala plast (disperzijska plast) je sestavljena iz kovinske matrice in nekovinskih vključkov. Gostota le-teh v plasti je odvisna od njihove koncentracije v elektrolitu, od pH-vrednosti za elektrolit, intenzivnosti mešanja elektrolita, premera in gostote delcev, gostote toka, temperature, viskoziteta in gostote elektrolita. Z dodatkom zelo drobnih delcev, npr. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WC, ThO<sub>2</sub> (premer 10 do 100 nm), ki se ne raztopijo v kovinski matrici, lahko bistveno izboljšamo trdoto (govorimo o disperzijskem utrjevanju). Dispergirani delci v kovinski matrici ovirajo gibanje dislokacij in proces rekristalizacije.

Tabela 7. Pregled možnih kombinacij kovina-disperzijski delec /1/

Kovinska matrica	Oksidni vključki	Karbidni vključki	Sulfidni vključki	Sulfatni vključki
Ni	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , MgO, TiO <sub>2</sub> , BeO <sub>2</sub> , ThO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> , CdO, CeO <sub>2</sub> , Fe-oksidi	SiC, WC, VC	MoS <sub>2</sub>	BaSO <sub>4</sub> , SrSO <sub>4</sub>
Cu	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> , CeO <sub>2</sub>	ZrC, SiC, WC	MoS <sub>2</sub>	SrSO <sub>4</sub> , BaSO <sub>4</sub>
Ag	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , drugi oksidi	SiC		
Au	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , drugi oksidi	SiC		
Co	različni oksidi			
Fe	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiC, WC	MoS <sub>2</sub>	
Cd				

Na podoben način lahko spremenimo tudi nekatere druge lastnosti elektrokemijskih prevlek. Tako lahko v elektrolit dodamo trda maziva, npr. MoS<sub>2</sub> ali polimer z nizkim koeficientom trenja (npr. PTFE).

## 6 Galvansko nanašanje iz nevodnih raztopin

Kovine, ki so močno elektronegativne in ki reagirajo z vodo oz. vodikom, ki se izloča na katodi, ne moremo nanašati iz vodnih raztopin kovinskih soli. V številnih primerih lahko vodo nadomestimo z **organskimi topilom** (npr. dimetilformamid, dimetilsulfoksid, etilenglikol). Na tak način npr. galvansko nanašamo aluminij (postopek poznamo pod imenom SIGAL, Fa.H.G.A. Galvano-Aluminium B.V., Berlin). Postopek poteka v hermetično zaprti celici brez zraka. Za elektrolit uporabimo trialkilaluminij, anoda pa je iz aluminija. Gostota toka na podlago je 1,5 do 2 A/dm<sup>2</sup>. Na podlago iz železa najprej nanese 1  $\mu\text{m}$  debelo vmesno plast niklja, da izboljšamo oprijemljivost. Poleg podlag iz železa so za nanos primerne še tiste iz barvnih kovin in njihovih zlitin, titanove in magnezijeve zlitine, aluminij in njegove zlitine.

Organska topila uporabimo tudi za nanos polprevodniških kovinskih halogenidov (npr. CdS, Cu<sub>2</sub>S, PbS, CdSe) na kovinske podlage. V organskem topilu raztopimo odgovarjajočo kovinsko sol in dodamo žveplo ali selen v elementarni obliki. Kovina, ki se izloča na

katodi, reagira z žveplom oz. selenom in tvori plast kovinskega halogenida z zeleno sestavo.

## 7 Galvansko nanašanje iz talin

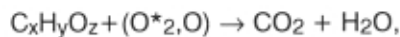
Kovine, ki jih ne moremo nanašati iz vodnih raztopin (ker je njihov potencial nanašanja preveč negativen), lahko v nekaterih primerih nanašamo iz **elektrolitov staljenih soli**. Takšni elektroliti so navadno kloridi in fluoridi, ki imajo tališče med 350 in 750°C. Proces nanašanja spremlja tudi difuzija, zato je oprijemljivost takšnih plasti zelo dobra. Zaradi večje električne prevodnosti taline, dosežemo v splošnem večje hitrosti nanašanja kot pri nanašanju iz vodnih raztopin. Tako lahko v površinsko plast najrazličnejših podlag (jeklo, molibden, kobalt, baker ali aluminij) vgradimo bor, silicij, berilij, titan ali krom. Boridne prevleke, ki jih tako naredimo na jeklu, vsebujejo fazi FeB in FeB<sub>2</sub>. Debelina prevleke je lahko do 10  $\mu\text{m}$ , trdota pa več kot 1500 HV.

## 8 Priprava površin podlag pred nanosom plasti

Za pripravo galvanskih plasti je čistost površine ključnega pomena. Čista površina je osnova za doseg funkcionalnih lastnosti prevleke, predvsem pa dobre oprijemljivosti. Le-to pogosto izboljšamo z nanosom vmesne plasti. Bistvo postopka čiščenja je razmaščevanje, odstranitev polirne paste, emulzij, voska in oksidne plasti. Postopke čiščenja lahko razdelimo v štiri skupine:

- i) **mehansko**: z brušenjem, krtačenjem, poliranjem ali peskanjem  
Površine kovinskih podlag poliramo ročno ali avtomatsko s polirnimi pastami, ki ne razijo in ki so bodisi vodotopne ali pa nevdotopne. Poliramo s krtačami, koluti ali trakovi. Mehansko poliranje lahko v nekaterih primerih dopolnimo ali nadomestimo z elektropoliranjem.
- ii) **kemijsko**: Z organskimi topili (trikloretilen, perkloretilen, aceton itd.) najlažje odstranimo maščobe, olja, polirno pasto in ostanke emulzije na površini kovin. Takšno čiščenje pa je neučinkovito, kadar so na površini kovinskih podlag netopljive nečistoče, kot so soli, oksidi, paste, ki se uporabljajo pri trdem lotanju ipd. Primerna čistilna sredstva so tudi detergenti, ševeda za tiste nečistoče, ki so topne v vodi. Čiščenje opravimo s potapljanjem v tekočino in s pomočjo ultrazvočnih naprav, ki nam pomagajo učinkovito odstraniti nečistoče iz izvrtin, navojev in drugače kompliciranih oblik površine. Za razmaščevanje z olji, emulzijami, maščobami in voski zamazanih kovinskih površin lahko uporabimo pare kloriranih ali flouriranih topil. Za odstranjevanje oksidov na železu, jeklu, aluminiju, cinku itd. pogosto uporabljamo čiščenje z alkalijami (luženje). Z jedkanjem s fosforno ali klorovodikovo kislino odstranujemo močno oksidirane plasti na površini kovin. Pred tem moramo s predmetov odstraniti olja, maziva, milnico in druge kontaminante. Pri poliranih površinah moramo biti pazljivi, da ne povečamo hrapavosti.  
Po vsakem kemičnem čiščenju je treba predmete sprati v destilirani vodi in nato še v etilnem alkoholu ter posušiti.

- iii) **elektrolitsko čiščenje:** Elektrolitsko čiščenje poteka v alkalnih kopelih, ki vsebujejo natrijev hidroksid, karbonate, cianide in nekatere druge dodatke. Uporablja se tako katodno kot anodno čiščenje. Izbira postopka je odvisna od občutljivosti materiala predmeta na vodikovo krhkost (vodik se izloča na katodi) in od nevarnosti kontaminacije površine z izločenimi elementi.
- iv) **plazemsko jedkanje v reduktivni atmosferi:** Organske nečistoče (ostanke olj, prstne odtise) lahko učinkovito odstranimo s plazemskimi postopki (t.j. s **kisikovo plazmo**), ki so ekološko neoporečni. V kisikovi plazmi reagira aktiviran kisik z oljem in tvori hlapljive produkte, ki jih odčrpamo iz sistema. Kemijsko bi lahko takšno reakcijo zapisali:



kjer so  $C_xH_yO_z$  ogljikovodikove molekule,  $(O^*_{2,O})$  pa kemijsko aktiven kisik. Optimalen čas plazemskega jedkanja je 20 do 30 s. Oksidne plasti lahko odstranimo z argon-vodikovo plazmo (vodikovi ioni omogočijo redukcijo kovinskih oksidov). Čistost kovinske površine kontroliramo z metodo merjenja kontaktnega kota kapljic destilirane vode, ki mora biti  $< 10^\circ$ . Plazemsko jedkanje potekata v zelo razredčeni atmosferi (delovni tlak je pod 1 Pa), zato je poraba kemikalij (te so večinoma okolju nenevarni plini, kot so: kisik, argon, vodik, tetrafluormetan). Relativno velika energija delcev v plazmi, prisotnost vzbujenih atomov in molekul ter radikalov, močno UV-sevanje, bistveno pospešijo kemijske reakcije.

## 9 Uporaba elektrokemijskih prevlek

Področja uporabe elektrokemijskih prevlek so zelo številna. Zato bomo v nadaljevanju našli le najpomembnejša.

### a) Plasti (trdega) kroma

Galvansko naneseni krom se uporablja v dekorativne namene in za zaščito orodij in strojnih delov pred obrabo. V prvem primeru zadostujejo tanke prevleke (optimalna debelina je 0,25 do 1  $\mu\text{m}$ ), ki jih nanesemo na predhodno ponikljane podlage. V drugem primeru so potrebne debele prevleke (od 15 do 250  $\mu\text{m}$ ), ki jih nanesemo direktno na podlago. Debele prevleke kroma imenujemo "trdi" krom. Poznamo pa še t.i. črni krom, ki vsebuje veliko kromovega oksida. Pripravimo ga pri drugačnih pogojih kot krom oz. trdi krom. Trdota trdega kroma, ki ni bil toplotno obdelan, je 800-1000 HV.

Hrapavost površine kromove prevleke je odvisna od kristalne strukture, ki je lahko kubično prostorsko centrirana ali heksagonalna. Pri tem lahko zrastejo orientirana fina zrna ali velika neorientirana zrna. V prvem primeru je plast gladka in svetla, v drugem pa temna in hrapava. Kakšna površina kroma zraste, je odvisno od parametrov priprave, temperature elektrolita, gostote toka ionov in od sestave elektrolita.

Pri galvanskem nanašanju kroma se na katodi izloča vodik, ki v plasti tvori nestabilno spojino CrH. Posledica so volumske spremembe plasti, zato v njej nastanejo notranje napetosti, ki zaradi krhkosti kromove plasti

povzročijo nastanek mikro in makro razpok. Le-te so s stališča korozijske obstojnosti nezaželene. Na pojav razpok in vrsto le-teh lahko vplivamo z izbiro parametrov nanašanja.

Trdo kromanje se že dolgo uporablja za zaščito strojnih delov in orodij pred obrabo (npr. ventili, hidravlika, črpalke, vtiskovalci, kalupi, tiskarski cilindri, kirurški instrumenti, reakcijske posode in cevi v kemijski industriji) in v dekorativne namene (deli avtomobilov, pisarniško pohištvo itd.). Pogosto se z nanosom trdega kroma (do debeline 1 mm) popravljajo dimenzije izrabljenih strojnih delov (npr. v letalskih motorjih).

**Priprava debelih Cr-prevlek na velike površine je povezana z nastankom velikih količin strupenih odplak, ki vsebujejo  $\text{Cr}^{6+}$  ione, ki so kancerogeni in zato zelo nevarni za zdravje ljudi. Pri galvanskem nanosu 250  $\mu\text{m}$  debele prevleke trdega kroma na cilindru z zunanjim premerom 125 mm in višino 300 mm nastane približno 341 kg odpadne vode, ki je onesnažena z zelo kancerogenimi  $\text{Cr}^{6+}$  ioni, 7 kg odpadnih kislin in baz in še 0,5 kg drugih strupenih produktov. To pa je zadosten razlog, da raziskovalci iščejo ekološko sprejemljivejše postopke nanašanja zaščitnih prevlek, ki bi lahko nadomestile trdi krom.**

### b) Nikljeve plasti

Nikljeve plasti z debelino med 10 in 50  $\mu\text{m}$  se uporabljajo v dekorativne namene. Debelejše prevleke (0,5 do 2 mm) pa uporabimo za zaščito strojnih delov pred obrabo, korozijo in oksidacijo, ter za izdelavo kalupov. Tanke nikljeve plasti pa uporabimo, kadar moramo zagotoviti spajkljivost neke podlage. Z nikljevo plastjo se pogosto prekrivajo tudi plastični predmeti, z namenom, da se izboljša izgled. Sijaj prevleke lahko izboljšamo, napetosti pa zmanjšamo, če elektrolitu dodamo npr. kobaltove soli in formalehid. Plast niklja z dodatkom organskih aditivov je bistveno svetlejša od plasti čistega niklja, vendar pa tudi bolj krhka. Nikelj in njegovi produkti so toksični.

Nikelj se pogosto uporablja ne samo kot korozijsko odporna plast, ampak tudi kot vmesna plast za nanos drugih plasti. Na  $\text{HNO}_3$  ali na raztopine, ki vsebujejo klorove ione ( $\text{Cl}^-$ ), nikljeva plast ni obstojna. Pogosto se uporablja v avtomobilski industriji kot vmesna plast pred nanosom kromove zaščitne plasti na jeklih. Nikelj uporabljamo kot vmesno plast pred nanosom zlata na podlago iz bakra, da prepreči hitro difuzijo zlata v baker.

**Zaradi strupenih sestavin kopeli, kot so nikljeve soli, fosforjevi in drugi reducenti, ter dodatki, moramo izrabljene kopeli razstrupiti z ustreznimi postopki. Pri galvanskem nanosu 1 kg niklja se v odpadni vodi naredi 10 do 15 kg nikljevega galvanskega mulja, ki nastane zaradi razlike med anodnim in katodnim izkoristkom. Med izpiranjem obdelovancev po nanosu pa nastanejo velike količine strupenih tekočih odpadkov.**

Tehnološko pomemben je tudi t.i. trdi nikelj (Ni-P), ki vsebuje približno 10 ut% fosforja. Ni-P lahko pripravimo s kemijskim (breztokovnim) postopkom. O brezto-kovnem nanašanju in lastnostih Ni-P smo v Vakuumistu že pisali /9/. Najpomembnejša prednost pred galvan-skimi je, da je debelina v prvih plasteh enakomerna po vsej površini.

### c) Žlahtne kovine

Galvanske prevleke zlata in srebra so se začele uporabljati že v prvi polovici prejšnjega stoletja. Prvi patent iz tega področja iz leta 1840. Plasti zlata in srebra so se uporabljale predvsem v dekorativne namene (za pozlatitev oz. posrebitev nakita). Od žlahtnih kovin se danes poleg zlata in srebra uporabljajo še tanke plasti rodija, paladija, platine, rutenija in njihove zlitine. Pod-lage, ki jih najpogosteje prekrivamo z žlahtnimi kovi-nami so baker in njegove zlitine (npr. medenina), novo srebro, nikelj in njegove zlitine, legirana jekla, plastika, v novejšem času pa tudi steklo in keramika. Predmeti, na katere nanašamo dekorativne prevleke žlahtnih kovin so: ohišja ur, nakit, ohišja pisal, okvirji očal, glasbeni instrumenti, gumbi, sponke, okvirji slik, pokali, sanitarni predmeti, jedilni pribor, ohišja svetil itd. Z dodajanjem legirnih dodatkov lahko spreminjamo tudi barvo in mehanske lastnosti. Plasti žlahtnih kovin pa imajo lahko tudi funkcionalen pomen, zlasti v elek-troniki in elektrotehniki, kjer jih uporabljamo za korozij-sko zaščito, za zaščito pred obrabo in oksidacijo, za zmanjšanje kontaktne upornosti (npr. trdo zlato: Au-Co, Au-Ni, Au-Fe) in povečanje prevodnosti, za izboljšanje spajkljivosti itd. Druga podočja uporabe so: (a) laserska tehnika (npr. Au zrcala), (b) UHV tehnika (npr. posrebrana Cu tesnila), (c) vesoljska tehnika (zaščita najrazličnejših naprav pred oksidacijo) itd.

**Velik problem galvanskih postopkov nanaša-nja plasti so odpadne vode, zastrupljene z zelo nevarnimi cianidi.**

### d) Anodno oksidiran aluminij

Pri postopku anodne oksidacije (eloksacije) v elektrolit-ski celici so predmeti iz aluminija anoda. Kisik, ki se sprošča med elektrolizo, zreagira z aluminijem in na površini raste oksidna plast. Debeline oksidne plasti so med 5 in 15  $\mu\text{m}$ . Lastnosti te plasti so določene z izbiro elektrolita in parametri nanašanja. Eloksiramo lahko aluminij in njegove zlitine. Trdota prevlek je med 250 in 500 HV. Področja uporabe so zelo številna: (a) arhitek-tura in gradbeništvo: okvirji oken in vrat, ohišja vitrin, sončni kolektorji itd., (b) strojništvo: hidravlični in pnevmatski cilindri in številni funkcionalni strojni deli, (c) tekstilna industrija: tuljave, igle itd., (d) avtomobilska industrija: platišča, okrasne letve, ročaji kljuk, zavorni valji itd., (e) industrija letal in raket: okvirji sedežev, zaponke na varnostnih pasovih itd., (f) optika in finome-hanika: deli fotoaparatorov, mikroskopov, daljnogledov, deli merilnih naprav itd., (h) elektroindustrija in raču-nalništvo: ohišja, hladilni elementi itd., (i) industrija svetil: reflektorji, ohišja svetil in stikal itd., (j) medicinska tehnika: analizni aparati, proteze, endoskopi itd., (k) industrija gospodinjskih naprav, (l) industrija športnih rekvizitov, itd.

Oksidna plast je porozna, zato ima veliko adsorpcijsko sposobnost za barve, ki jih lahko dodajamo direktno v elektrolit. Na tak način lahko pripravimo oksidne prevleke v zelo širokem barvnem spektru.

## 10 Sklep

Elektrokemijski (galvanski) postopki nanašanja tankih plasti so uveljavljeni postopki zaščite najrazličnejših strojnih delov in dekoracije predmetov. V vsakdanjem življenju se z galvanskimi prevlekami srečujemo na vsakem koraku. V Sloveniji je približno dvajset večjih galvanskih obratov. Vrednosti njihove letne proizvodnje ne poznamo. Kot zanimivost navedimo, da je vrednost letne proizvodnje galvanskih prevlek v Nemčiji, kjer se s tovrstno proizvodnjo ukvarja več kot 3000 galvanskih obratov, v katerih je zaposlenih približno 100 000 delavcev nad 6,6 milijarde DEM. Delež nemške proizvodnje galvanskih prevlek v Evropski zvezi je približno 40%, delež na svetovnem tržišču pa 12%.

V zadnjem desetletju so bile narejene številne tehnološke izboljšave postopkov galvanskega nanašanja, ki so bistveno zmanjšale obremenitev okolice z stru-penimi odpadki. Zato pa so se cene galvanskih naprav povečale tudi za več kot 50%. Hkrati so se povečali tudi stroški čiščenja odpadnih vod in za razgradnjo odpadnih produktov. V Nemčiji ocenjujejo, da galvanski obrati proizvedejo 60 000 do 80 000 ton galvanskega mulja na leto, ki vsebuje približno 10% kovin. Poleg galvan-skega mulja dobimo iz galvanskega obrata tudi velike količine odplak, ter plinasti in aerosolni izpust. Ker so zahteve ustreznih inšpekcijskih služb glede dovoljene količine težkih kovin v odpadnih vodah vse strožje, naraščajo stroški čiščenja odplak in s tem cene galvan-skih prevlek.

Prav povečanje cene galvanskih nanosov in skrb za okolje, sta razloga, da raziskovalci iščemo alternativne, ekološko neoporečne postopke nanašanja zaščitnih in dekorativnih prevlek. Tako lahko že danes v številnih primerih galvanske prevleke nadomestimo z vakuum-skimi (PVD).

## 11 Literatura

- /1/ Rene A. Haefler, Oberflächen- und Dünnschicht-Technologie, Teil I, Beschichtungen von Oberflächen, Springer Verlag, Berlin, 1987
- /2/ H. Simon, M. Thoma, Angewandte Oberflächentechnik für metallische Werkstoffe, Carl Hanser Verlag, München, 1989
- /3/ Engineering coatings, Ed. S. Grainger, Abington Publishing, Cambridge, 1989
- /4/ Wear resistant surfaces in engineering, HMSO Publications Centre, London, 1986
- /5/ Metals Handbook, Electroplated Coatings (by J. Mazia and D.S. Lashmore), 9th edition, ASM Int., Metals Park, Vol. 13, p.419-431
- /6/ Zbornik posvetovanja "Površinska zaščita '83", Kemična tovarna Podnart, Bled, 1983
- /7/ Corrosion, Ed. L.L. Shreir, Vol. 2, Newnes-Butterworths, London
- /8/ W. Schröter, K.H. Lautenschlager, H. Bibrack, A. Schnabel, Kemija-splošni priročnik, Tehnična založba Slovenije, 1993, 233-267
- /9/ S. Jerič, M. Kocmur, Vakuumist 27 (1992) 20-22

# FIZIKALNE OSNOVE METOD ZA ANALIZO POVRŠIN TRDNIH SNOVI IN TANKIH PLASTI

Milan Ambrožič, Srednja šola za strojništvo, Aškerčeva 1, 1000 Ljubljana

## Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis

### ABSTRACT

Material surface and thin film analysis is mainly performed by using various surface spectroscopies. They differ from each other in the type of particles incident and emitted from the sample, as well as in their energies. A general physical description of common spectroscopic methods is given here.

### POVZETEK

Za analizo površin in tankih plasti materialov največ uporabljamo različne spektroskopske metode. Te se razlikujejo ena od druge po vrsti vpadnih in izhajajočih delcev iz preiskovanega vzorca ter po njihovi energiji. V tem članku so opisane glavne fizikalne značilnosti spektroskopij.

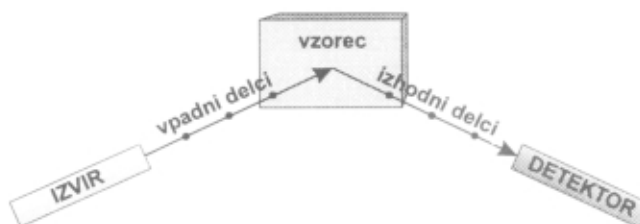
## 1 Uvod

O zgradbi snovi, predvsem novih materialov, lahko največ izvemo s površinskimi analizami. Fizikalne metode za raziskovanje površin snovi imenujemo spektroskopije, in teh je veliko vrst. S spektroskopijami so se v začetku 20. stoletja znanstveniki dokopali do odločilnih spoznanj o zgradbi snovi. Omenimo le Rutherfordovo pobudo za znameniti poskus leta 1911, s katerim so ovrgli mišljenje, da so v atomih protoni in elektroni zbiti skupaj. Takrat za nevtrone še niso vedeli. Geiger in njegov učenec Marsden sta delala poskuse s hitrimi, pozitivno nabitimi delci alfa (helijevimi jedri). Delce sta usmerjala iz radioaktivnega izvira na tanek kovinski listič in opazovala njihov prehod skozenj pri različnih kotih glede na vpadni curek. Pri spremljanju delcev alfa, prepuščenih skozi vzorec, sta si raziskovalca pomagala z zaslonom iz cinkove svetlice, ki sta ga postavljala na različna mesta. Delec alfa, ki je priletel do zaslona, je sprožil na njem svetlobni blisk. Geiger in Marsden sta v temi preštevala bliske. Večje število bliskov v določenih legah zaslona je pomenilo pogostejše odklanjanje (sipanje) delcev alfa v tistih smereh. Zaslona iz cinkove svetlice jima je torej rabil kot preprost detektor delcev. Raziskovalca sta sprva postavljala svoj zaslon-detektor le na drugo stran vzorca, kot je bil izvir. Raziskovala sta le prepuščene delce alfa, ker odbitih nista pričakovala. Rutherford jima je predložil, naj poskusita z detektorjem na isti strani vzorca, kot je bil izvir. Na njihovo začudenje se je del delcev alfa res odbil. Rutherford je ta izid pojasnil tako, da je skoraj vsa masa atoma zbrana v njegovem jedru. Z rezultati meritev je tudi izračunal velikost jeder. Izračunal je tudi verjetnosti, s katerimi se delci alfa sipajo v različne smeri. Njegov račun sta Geiger in Marsden potrdila z novimi poskusi. Sipanje delcev alfa je osnova Rutherfordove spektroskopije, ki jo še danes uporabljamo za raziskave materialov. Sedaj vemo, da so značilne velikosti atomskih jeder več femtometrov ( $1 \text{ fm} = 10^{-15} \text{ m}$ ).

## 2 Fizikalne osnove spektroskopij /1,2/

Vse delčne spektroskopije so si v osnovi podobne. Iz izvira vpadajo delci na preiskovani vzorec (slika 1). Vpadni delci so največkrat elektroni, nevtroni, fotoni

(svetlobni delci) ali lahki ioni (navadno jedra lahkih elementov). Vpadni delci se na vzorcu sipljejo (odbijajo ali grejo skozi), lahko pa iz materiala izbijejo druge delce. Izhajajoči delci pridejo do detektorja. V primeru, da izhajajoči delci niso isti kot vpadni (torej gre za izbijanje drugih delcev iz snovi), imenujemo vpadne delce primarne, tiste, izhajajoče iz vzorca, pa sekundarne. Za sekundarne delce imamo enake možnosti kot za primarne: lahko so to elektroni, nevtroni, fotoni ali ioni. Za vsako vrsto delcev uporabljajo različne detektorje. Z njimi največkrat merijo kinetično energijo izhodnih delcev. Seveda pa detektorji tudi preštevajo ulovljene delce. Vse skupaj: izvir, vzorec in detektor, je v visokem vakuumu. Pogosto se zgodi, posebno pri velikih energijah vpadnih delcev, da izhaja iz vzorca več vrst delcev. Tedaj imamo na izbiro, katere od njih bomo opazovali. Da lahko raziščemo odvisnost sipanja delcev od vpadnega in sipanega kota glede na vzorec, imajo spektroskopske naprave mehanizme za vrtenje izvira, vzorca ali detektorja.



Slika 1. Shema spektroskopske metode

Pri sipanju delcev na vzorcu veljajo osnovni fizikalni ohranitveni zakoni. Pri izoliranem fizikalnem sestavu se ohranjajo njegova skupna energija, skupna gibalna količina in skupna vrtilna količina. Če se npr. pri sipanju nevtrona na kristalu zmanjša njegova hitrost (s tem se mu zmanjšata kinetična energija in gibalna količina), to pomeni, da del njegove energije in gibalne količine prevzame vzorec. Včasih prevzame del energije vpadnega delca med odbojem le en delec (npr. jedro atoma ali en elektron v izbranem atomu) v celem vzorcu, včasih pa se ta energija porazdeli po mnogih atomih. To je odvisno predvsem od velikostnega reda energije vpadnega delca. Če je energija primarnega delca veliko večja od vezavne energije kakega delca v snovi, potem lahko ob njunem trku pozabimo na druge delce. Na primer, foton rentgenske svetlobe ima veliko večjo energijo od vezavne energije elektronov v atomih. Če tak foton trči z enim od elektronov v snovi, ga seveda izbije iz snovi. Pri obravnavi njenega trka ju lahko imamo za izoliran (ločen) sestav in zanemarimo vpliv atoma, v katerem je bil izbiti elektron prvotno vezan. Skupna energija in gibalna količina sestava foton-elektron se ohranjata. Po trku odleti elektron z veliko hitrostjo iz atoma. Elektronu se energija poveča, fotonu se zmanjša. Z energijo se fotonu zmanjša tudi frekven-

ca (poveča pa se mu valovna dolžina). Ta pojav imenujemo Comptonov efekt. Drugače poteka proces izbijanja prevodnih elektronov iz kovine s fotoni, ki imajo ravno dovolj energije za to. Prevodnim elektronom je treba dovesti določeno energijo, da zapustijo kovino. To energijo imenujemo izstopno delo. Če je energija vpadnega fotona večja od izstopnega dela, potem foton lahko izbije en elektron, pri tem pa se foton v kovini absorbira (izgine). Kinetična energija izbitega elektrona je enaka razliki med energijo vpadnega fotona in izstopnim delom. Pri računu sprememb energije in gibalne količine delcev moramo zdaj upoštevati celotno kovino, ne le enega elektrona v njej. Izbijanju prevodnih elektronov iz kovine s fotoni vidne ali ultravijolične svetlobe pravimo fotoefekt. Na primer, izstopno delo elektronov pri ceziju je 1,9 eV (elektronvolta). Fotoefekt lahko povzročijo fotoni, ki imajo energijo vsaj 1,9 eV. Na primer, pri vpadnem fotonu z energijo 3 eV ima izbiti elektron kinetično energijo 1,1 eV. Kakšne delce in kolikšne energije primarnih delcev bomo izbrali, je odvisno od tega, kaj želimo videti. Pri raziskavah v fiziki imamo srečo, da se snov na različnih nivojih povezuje z zelo različnimi energijami. Tako se npr. vezavne energije elektronov v atomih gibljejo v območju elektronvoltov (eV, to je  $1,6 \times 10^{-19}$  džula). Na primer, elektron je v vodikovem atomu vezan na jedro (proton) z vezavno energijo 13,6 eV. Tudi energije atomskih vezi v molekulah so velikostnega reda nekaj elektronvoltov. Vezavne energije protonov in nevtronov v jedru so milijonkrat večje. Zato jih izražamo v megaelektronvoltih (MeV, to je  $10^6$  eV). Če hočemo torej raziskovati elektronsko strukturo materiala, bomo uporabili veliko manjše kinetične energije vpadnih delcev, kot če hočemo "videti" atomska jedra. Omeniti moramo, da je pri sipanju delcev na snovi poleg kinetične energije pomembna tudi njihova gibalna količina, posebno kjer pride do izraza valovna narava vpadnih delcev. Zato ni vsak delec primeren za določen eksperiment. Kinetična energija in gibalna količina delca sta odvisni od njegove mase in hitrosti. Vsak delec ima določeno maso, značilno za tip delca (npr. masa elektrona je  $9 \times 10^{-31}$  kg). Če delcu izberemo hitrost, tako da bo imel ustrezno kinetično energijo, lahko njegova gibalna količina ne bo primerna. Ponovimo, kako izračunamo gibalno količino in kinetično energijo delcev. Če je hitrost delcev manjša od nekako desetine svetlobne hitrosti, računamo obe količini s klasičnimi (Newtonovimi) zakoni. Svetlobno hitrost označujemo s črko "c", njena velikost pa je okrog  $3 \times 10^8$  m/s. Meja klasične fizike je torej nekje pri hitrosti  $3 \times 10^7$  m/s = 30000 km/s. Gibalna količina delca v klasični fiziki je:

$$G = mv, \quad (1)$$

kinetična energija pa:

$$E_k = \frac{1}{2}mv^2. \quad (2)$$

Pri tem je "m" masa delca in "v" njegova hitrost. Med kinetično energijo in gibalno količino velja zveza:

$$E_k = \frac{G^2}{2m}$$

Pri večjih hitrostih moramo upoštevati relativistične enačbe. Gibalna količina delca je:

$$G = \gamma mv \quad (3)$$

kinetična energija je

$$E_k = (\gamma - 1) mc^2 \quad (4)$$

Relativistična gibalna količina se od klasične razlikuje po koeficientu  $\gamma$ , ki je večji ali enak 1.  $\gamma$  je odvisen od razmerja med hitrostjo delca in svetlobno hitrostjo:

$$\gamma = \frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}} \quad (5)$$

in gre proti neskončni vrednosti, če se hitrost delca približuje svetlobni hitrosti. Ker bi za neskončno gibalno količino potrebovali neskončen čas pospeševanja delca, sklepamo, da delci z maso ne morejo doseči svetlobne hitrosti. Pri majhni hitrosti preide izraz (3) za relativistično gibalno količino v klasično obliko (1). Prav tako ugotovimo z razvojem relativistične kinetične energije (4) po naravnih potencah kvocienta  $v/c$  prehod v klasično kinetično energijo (2) pri majhnih hitrostih. Zveza med relativistično kinetično energijo in gibalno količino je

$$E_k = \sqrt{(cG)^2 + (mc^2)^2} - mc^2.$$

Drugače je z delci brez mase, kot so fotoni ali nevtrini in antinevtrini. Njihova hitrost je enaka svetlobni, sicer ne bi imeli gibalne količine in energije. Zanje sta izraza (3) in (4) neustrezna. Gibalna količina fotona z valovno dolžino  $\lambda$  je:

$$G = \frac{h}{\lambda}, \quad (6)$$

energija pa:

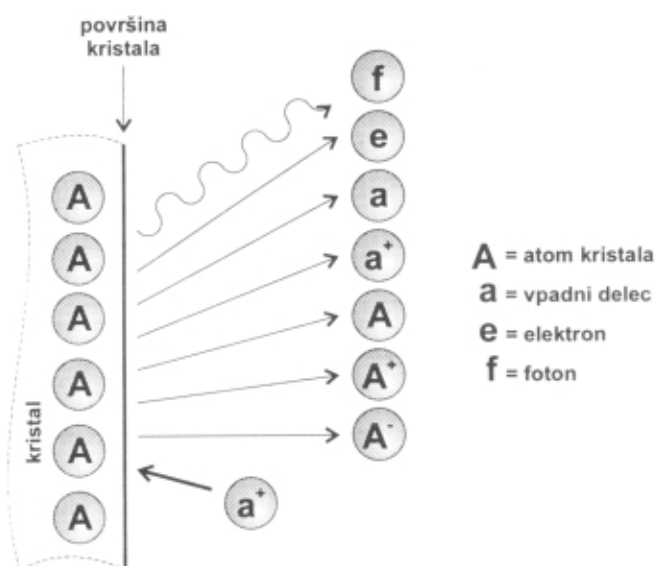
$$E = \frac{hc}{\lambda}, \quad (7)$$

kjer je  $h = 6,6 \times 10^{-34}$  Js Planckova konstanta. Pri fotonih govorimo le o "energiji", čeprav gre v resnici za kinetično energijo. Imamo namreč samo dve možnosti: foton se giblje s svetlobno hitrostjo in ima določeno energijo ali pa fotona sploh ni. Gibalna količina in energija fotona sta povezani z enačbo  $E = cG$ . Obe količini lahko izrazimo s frekvenco  $\nu$  namesto z valovno dolžino, če upoštevamo valovno enačbo  $c = \lambda\nu$ .

### 3 Kratek pregled spektroskopij

Glede na vrsto vpadnih in izhajajočih delcev imamo pri spektroskopijah veliko možnosti. Zato ne bomo naštevati vseh, ampak za zgled le, kaj lahko dobimo, če je npr. vpadni delec ion. Ta se na površini kristala lahko siplje elastično ali neelastično. Elastično sipanje pomeni, da je kinetična energija iona po odboju enaka

kot pred njim. Mogoče bo kdo pomislil, da pri trku prevzame nekaj kinetične energije iona tudi kristal, podobno kot pri trku biljardne kroglice z mirujočo. Vendar je masa kristala toliko večja od mase vpadnega iona, da je po trku delež kinetične energije kristala popolnoma zanemarljiv. Pri neelastičnem trku izgubi vpadni ion del začetne kinetične energije. Ta energija lahko gre v spremembo notranje energije iona ali pa kristala. Kinetična energija vpadnega iona se lahko porabi tudi za izbijanje različnih delcev iz kristala. Slika 2 prikazuje, katere delce vse lahko dobimo pri trku iona s kristalom. Prvič je to odbiti ion, drugič pa lahko ta ion izbije iz kristala druge atome ali ione. Vpadni ion lahko pri trku izgubi naboj, da dobimo nevtralni odbiti atom. Ion lahko iz kristala izbija tudi elektrone in fotone.



Slika 2. Trk iona s kristalom

Vpadni ion včasih ostane ujet pod površino kristala, poleg tega lahko povzroča poškodbe kristalne mreže.

Oglejmo si nekaj uporabnih spektroskopij.

### 3.1 Rutherfordovo povratno sipanje

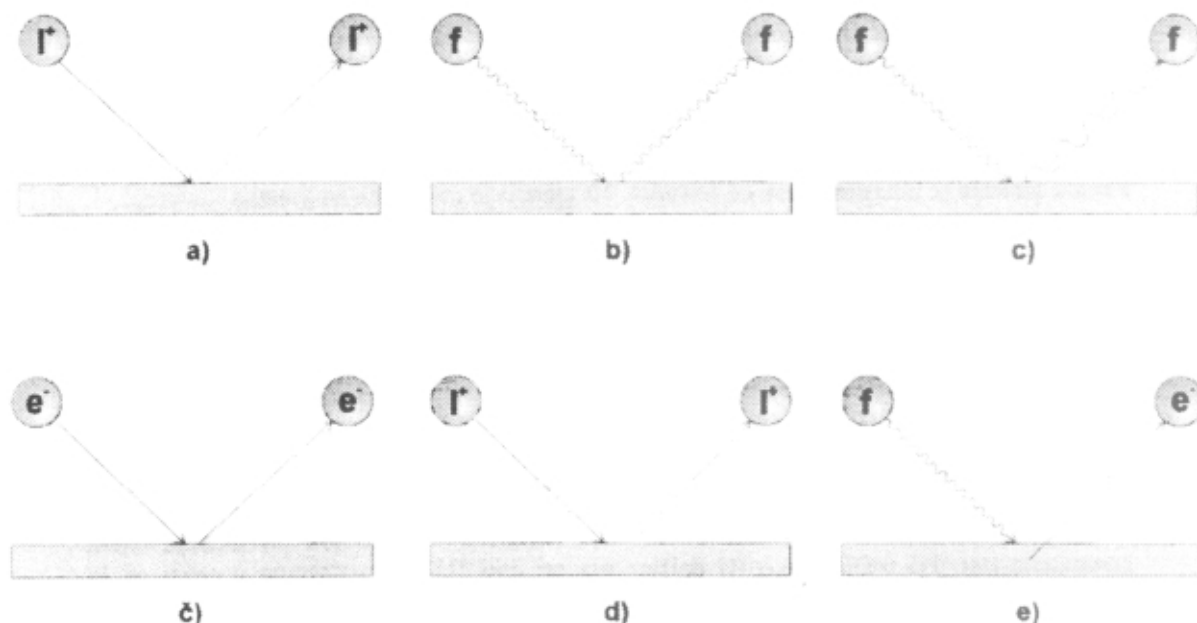
Vpadni delci so tukaj ioni, izhajajoči so odbiti ioni. Pri tej metodi usmerimo lahke ione, največkrat helijeve, lahko tudi vodikove ali ogljikove, proti vzorcu (tarči). Sipanje je "povratno", ker z detektorjem opazujemo delce, ki se od tarče odbijejo nazaj. Značilna kinetična energija vpadnih helijevih ionov je 2 MeV. Pri tej energiji helijev ion zlahka pride skozi elektronski oblak atoma v vzorcu v bližino jedra atoma. Odbojna električna sila med jedrom in helijevim ionom povzroči odklon helijevega iona od vpadne smeri. Kinetična energija sipanega iona je manjša od začetne vrednosti in jo izmerimo z detektorjem. S tem lahko ugotovimo maso (in z njo vrsto) atomov v tarči /4/.

### 3.2 Rentgenska spektroskopija

Pri rentgenskem sipanju gre za interferenco rentgenske svetlobe, odbite od površine kristala /6/. Za interferenco je značilno, da imamo na zaslonu, na katerega pada odbita svetloba, svetlejša (ojačitve valovanja) in temnejša mesta (oslabitve valovanja). Valovna dolžina svetlobe mora biti primerljiva z razdaljami med sosednjimi atomi v kristalu, to je nekaj desetink nanometra. Če gre za neznan kristal, lahko iz interferenčnih vzorcev določimo medatomske razdalje v kristalu. Če pa poznamo kemijsko sestavo kristala, lahko ugotovimo njegovo usmerjenost (smeri kristalnih ravnin).

### 3.3 Ramansko sipanje

Tudi ramansko sipanje je sipanje svetlobe na površinah kristalov, le da gre sedaj navadno za vidno lasersko svetlobo. Svetlobo usmerimo na kristal, odbito svet-



Slika 3. Sheme spektroskopskih metod; a) Rutherfordovo povratno sipanje, b) Rentgenska spektroskopija, c) Ramansko sipanje, č) Augerjeva elektronska spektroskopija, d) Sekundarna ionska masna spektroskopija, e) Fotoelektronska spektroskopija. Oznake: f=foton, e<sup>-</sup>=elektron, I<sup>+</sup>=pozitivno nabiti ion, I<sup>-</sup>=negativno nabiti ion.



lobo pa sprejme detektor. Pri ramanskem sipanju pade foton na kristal in pri tem pride do prenosa energije in gibalne količine med kristalom in fotonom. Odbiti foton ima drugačno valovno dolžino kot pred vpadom na kristal. Sprememba valovne dolžine je odvisna od termičnega gibanja atomov v kristalu. Z ramansko spektroskopijo torej opazujemo nihanje atomov v kristalu, ki je skupinski proces - vsi atomi nihajo usklajeno.

### 3.4 Augerjeva elektronska spektroskopija /3/

Vpadni delci so elektroni, izhodni delci pa elektroni, ki izhajajo iz ene od elektronskih lupin atomov v vzorcu. Vpadni elektron z dovolj veliko kinetično energijo izbije iz atoma elektron v energijskem stanju  $E_1$ . Na izpraznjeno mesto pride elektron iz višjega energijskega stanja  $E_2$ . Pri tem se sprosti dovolj energije, da odleti iz atoma elektron iz energijskega stanja  $E_3$ . Ta elektron imenujemo Augerjev elektron in tega opazujemo z detektorjem. Na primer, pri procesu KLL je energijsko stanje izbitega elektrona  $E_1$  v lupini K, stanje  $E_2$  v lupini L in prav tako izhaja izhodni Augerjev elektron iz lupine L.

### 3.5 Sekundarna ionska masna spektroskopija /3/

Vpadni delci so zelo lahki ioni, izhodni delci so ioni iz tarče. Energije vpadnih ionov so velikostnega reda kiloelektronvoltov. Kinetična energija primarnih ionov se lahko preko zaporedja dvodelčnih interakcij v snovi prenese na večje število atomov, preden zapusti snov kak atom izpod površine kristala. Del sekundarnih atomov je nevtralnih, del pa ioniziranih in te zaznamo z detektorji.

### 3.6 Fotoelektronska spektroskopija /5/

Vpadni delci so fotoni, izhodni delci so elektroni iz tarče. Z ultravijolično ali rentgensko svetlobo osvetlimo povr-

šino vzorca. Glede izhajajočih delcev imamo spet veliko možnosti, npr. fotone in elektrone, ki jih dobimo pri različnih procesih. Vendar opazujemo pri tej metodi le elektrone, ki jih fotoni izbijejo iz snovi neposredno s fotoefektom. Z detektorjem ugotavljamo kinetično energijo izbitih elektronov (fotoelektronov) in tako posredno dobimo sliko energijskih stanj elektronov v snovi.

## 4 Sklep

Analiza površin trdnih snovi ali tankih plasti z različnimi spektroskopijami je nepogrešljivi sestavni del proizvodnje ali raziskav teh snovi. S tem preiščemo samo površinski del vzorcev (razen v primeru uporabe metod za postopno odstranjevanja površinskih plasti materiala). Površinske lastnosti materialov so pomembne pri kemijskih reakcijah, adsorpcijskih pojavih, električnih lastnosti površin (prevodnosti) itd.

## Zahvala

Za izdelavo slik se zahvaljujem Slavku Sraki, Proline, d.o.o., Stegne 11, 1000 Ljubljana.

## 5 Viri

- /1/ L. C. Feldman, J. W. Mayer, Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis, North-Holland, 1986.
- /2/ Methods of Surface Analysis, Ed. by A.W. Czanderna, Elsevier Sci. Publ. Com., Amsterdam, 1975.
- /3/ A. Zalar, Vakuunist 22 (1991), 6-11.
- /4/ P. Panjan, Ž. Šmit, A. Cvelbar, A. Batagelj, M. Budnar, P. Pelicon, B. Navinšek, G. Dražič, M. Remškar, A. Zalar in B. Praček, Vakuunist 13/3 (1993), 7-11.
- /5/ I. Milošev, Vakuunist 14/2 (1994), 8-12.
- /6/ P. Kump, Vakuunist 14/ 4 (1994), 15-19.

Strokovno izobraževalni tečaji (glej str. 33)

### PRIJAVNICA

Podpisani..... zaposlen v.....  
na delovnem mestu.....  
naslov.....  
telefon..... faks..... e-mail.....  
se zanimam za izobraževalni tečaj. **1 2 3 4** (obkroži), najraje v terminu.....  
Pripombe.....  
.....  
.....  
..... Datum..... Podpis.....

# ELEKTROKEMIJSKE IN POVRŠINSKO ANALITIČNE RAZISKAVE TRDIH NITRIDNIH PREVLEK

Ingrid Milošev, Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 1001 Ljubljana

## Electrochemical and surface analytical investigations on hard nitride coatings

### SUMMARY

Generally, transition metal nitrides exhibit high hardness, high melting point, good electrical and thermal conductivity, as well as chemical stability. Within the last decade the transition metal nitride coatings have been increasingly used for wear protection of various tools and machine components. Among these materials the industrial use of TiN has been widely accepted, although recently interesting properties of other nitride coatings have become recognized, e.g. CrN, TiCrN, TiAlN. In the present work the corrosion resistance of several nitrides has been investigated in aqueous solutions, as well as at elevated temperatures. Several selected studies carried out by electrochemical methods in conjunction with surface analysis techniques (XPS, AES, EDS, SEM, AFM) are presented.

### POVZETEK

V zadnjem desetletju so postale trde prevleke, izdelane iz nitridov prehodnih kovin, nenadomestljiv način zaščite pomembnih strojnih delov in orodij. Izmed teh materialov najpogosteje uporabljamo prevleke TiN, ki se odlikujejo z izrednimi fizikalno-kemijskimi lastnostmi in privlačno zlato barvo. Čedalje večje zahteve posebnih industrijskih aplikacij so pripeljale do potrebe po novih materialih. Danes so se že uveljavile prevleke, izdelane iz nitridov drugih prehodnih kovin (CrN, ZrN, AlN) ali njihovih kombinacij (TiZrN, TiAlN). Čeprav se trde prevleke najbolj pogosto uporabljajo v tribologiji, njihove izredne lastnosti, ki vključujejo visoko trdoto, dobro električno in toplotno prevodnost ter kemijsko stabilnost, jim ponujajo možnosti uporabe tudi v druge namene.

V članku bom predstavila nekaj izbranih primerov raziskav korozije trdih prevlek v vodnih raztopinah in pri povišanih temperaturah. Posebno pozornost bom posvetila kombinaciji elektrokemijskih metod in metod površinske analize.

## 1 Uvod

Trajnost različnih orodij in strojnih delov je izredno odvisna od obrabe. Ker je danes čedalje več procesov avtomatiziranih in medsebojno povezanih, je nujno nemoteno delovanje vsakega posameznega sestavnega dela. Dolga obstojnost in zanesljivost le-teh sta pomembni, ne samo zaradi tehnoloških razlogov ampak tudi ekonomskih. Večina orodij za serijsko proizvodnjo, kot npr. svedri, navojna frezala, žage, skobelni noži itd., je izdelana iz hitroreznega jekla. Da bi zmanjšali stroške dela in povečali produktivnost, se za zaščito orodij že nekaj desetletij uporabljajo različni postopki "oplemenitja površin". Dobro je znano trdo kromanje, nitriranje v reaktivni atmosferi, anodno oksidiranje, nitriranje v plazmi, boriranje, itd. Pomanjkljivost vseh teh procesov, ki so osnovani bodisi na kemijskih in difuzijskih reakcijah je, da pri reakciji površine z reagentom prihaja do sprememb sestave ter mehanskih in triboloških lastnosti osnovnega materiala (podlage). Tem nezaželenim posledicam se lahko izognemo s fizikalnim nanašanjem iz parne faze (PVD)<sup>a</sup> /1/. Ti procesi omogočajo zaščito površine s trdo prevleko, katere specifične lastnosti se bistveno razlikujejo od tistih za osnovni material. Pod imenom trde prevleke razumemo tanke (3-5 μm) prevleke me-

hanično odpornih materialov. V ta namen najpogosteje uporabljamo nitride, karbide in boride prehodnih kovin (TiN, TiC, TiB<sub>2</sub>, CrN, ZrN, HfN, VC, BN). Le-ti dajejo izredno trdo in toplotno žilavo površino in imajo nizek koeficient trenja, odlično adhezijo ter relativno visoko električno in termično prevodnost. Nenazadnje, zaradi svojega atraktivnega videza, ki obsega cel spekter barv, jih uporabljamo tudi v dekorativne namene.

V številnih aplikacijah so trde prevleke izpostavljene agresivnemu okolju, npr. korozivnemu mediju, povišani temperaturi, napetostim, obrabi, itd. V takih razmerah prihaja do različnih sprememb na njihovi površini, pri čemer se spremenijo njihove lastnosti, s tem pa tudi njihova zaščitna sposobnost. Zato je korozijska odpornost, poleg trdote in mehanskih karakteristik, ena izmed pomembnih lastnosti teh materialov. Nitridi prehodnih kovin so relativno kemijsko inertni in stabilni materiali. Torej bi morali biti idealna zaščita podlag, na katerih so nanese. Ker je bila korozijska odpornost teh materialov zelo slabo raziskana, smo v zadnjih nekaj letih intenzivno študirali korozijsko vedenje različnih binarnih in ternarnih trdih prevlek v odvisnosti od njihove sestave, debeline, podlage itd. /2-6/. Zanimali so nas procesi, ki se odvijajo med korozijo v različnih korozijskih medijih in pri povišanih temperaturah. Pri študiju korozije navadno uporabljamo elektrokemijske metode. Naše raziskave smo obogatili še s površinsko-analitičnimi tehnikami: rentgensko fotoelektronsko spektroskopijo (XPS)<sup>b</sup>, Augerjevo elektronsko spektroskopijo (AES)<sup>c</sup>, spektroskopijo energijske porazdelitve rentgenskih žarkov (EDS)<sup>d</sup>, vrstično elektronsko mikroskopijo (SEM)<sup>e</sup> ter mikroskopijo na atomsko silo (AFM)<sup>f</sup>. V nadaljnjem besedilu bom predstavila nekaj izbranih primerov, ki predstavljajo presek naših raziskav korozije trdih prevlek.

## 2 Korozijsko vedenje trdih prevlek

### 2.1 Elektrokemijske meritve v kombinaciji z mikroskopijo in mikroanalizo (SEM in EDS)

Spošno obstajata dva tipa prevlek. Tiste, katerih korozijski potencial je bolj negativen glede na potencial podlage, npr. Zn ali Cd prevleke na železu, poznamo pod imenom "žrtvovane" prevleke. V tem primeru prevleka enakomerno korodira z določeno hitrostjo. Če ji zagotovimo zadostno debelino, bo tak način zaščite izredno uspešen. Poročnost pri tem nima pomembne vloge, saj kažejo pore v prevleki bolj pozitiven potencial glede na tistega, ki ga ima sama prevleka. Nasprotno vedenje pa izkazujejo prevleke, katerih potencial je bolj pozitiven glede na potencial podlage, npr. prevleke

<sup>a</sup> Physical Vapour Deposition (PVD)

<sup>b</sup> X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)

<sup>c</sup> Auger Electron Spectroscopy (AES)

<sup>d</sup> Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS)

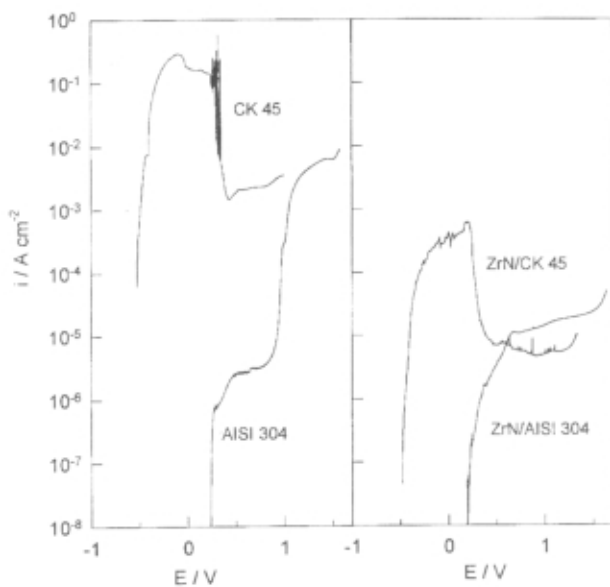
<sup>e</sup> Scanning Electron Microscopy (SEM)

<sup>f</sup> Atomic Force Microscopy (AFM)

kroma na železu. V slednjo skupino sodijo tudi vse nitridne prevleke, ki so elektrokemijsko vedno bolj plemenite kot podlage, na katere so nanese (navadno jekla ali nerjavna jekla). V takih sistemih ima poroznost prevleke pomembno vlogo, saj pore v njej kažejo bolj negativen potencial, kot je tisti, ki jo ima sama prevleka. Skozi pore bo torej prišlo do raztapljanja osnovnega materiala (železa) in do lokalnega korozijskega napada. Tako vrsto korozije poznamo pod imenom jamičasta korozija (pitting). Ker lokalni korozijski napad lahko v relativno kratkem času pripelje do resnih poškodb funkcionalnih površin, so raziskave poroznosti plemenitih nitridnih prevlek izredno pomembne.

Za oceno poroznosti prevlek sem uporabila elektrokemijsko metodo potenciodinamske polarizacije. Kot bo razloženo v nadaljnjem besedilu, nam ta metoda omogoča pridobivanje tudi druge vrste podatkov. Če je prevleka porozna in v porah prihaja do raztapljanja materiala - navadno je to železo - iz podlage, lahko to zaznamo na tokovni krivulji, saj je metoda izredno občutljiva za spremembe koncentracije elektroaktivnih zvrsti. Čim večja je gostota anodnega toka, tem večje je raztapljanje železa skozi pore v prevleki. Oglejmo si naslednji zgled.

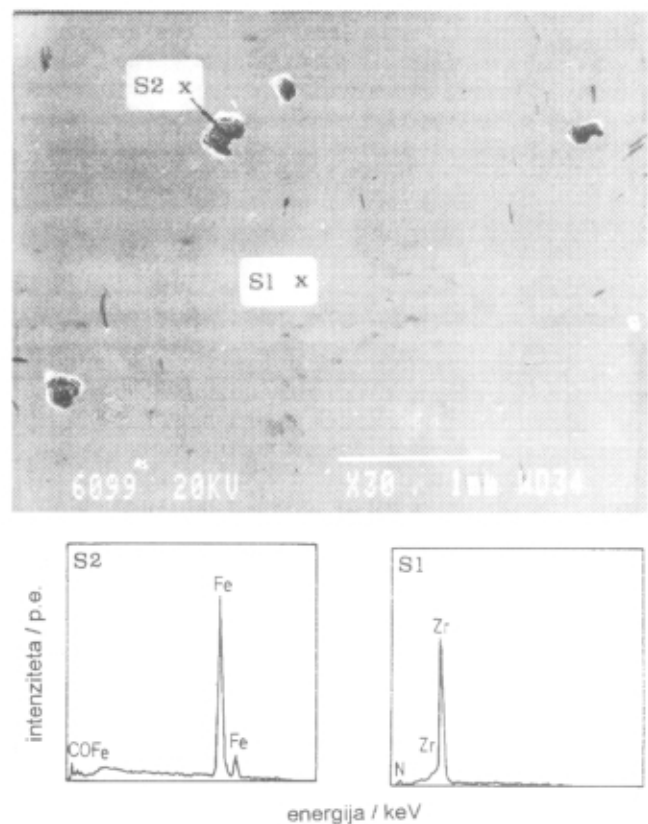
Prevleki ZrN sta nanese na dve elektrokemijski popolnoma različni podlagi: nerjavno jeklo (AISI 304) in nizkooglično jeklo (CK 45). Slika 1 prikazuje polarizacijske krivulje, izmerjene v žvepleni kislini za neprekruti in prekriti podlagi s prevleko ZrN /2,3/. Na potencialih, ki so bolj pozitivni od korozijskega, gostota toka, izmerjena na jeklu CK 45, hitro narašča in doseže vrednosti do  $10^{-1} \text{ A cm}^{-2}$ . To je območje aktivnega raztapljanja železa v obliki ionov  $\text{Fe}^{2+}$ . Med 0 V do približno 0,6 V se pojavi nasičenje, kjer je gostota toka pod kontrolo difuzije ionov s površine. Nadaljnje povečanje potenciala povzroča močne oscilacije, ki mu sledi zmanjšanje gostote toka. Nerjavno jeklo je korozijsko bolj



Slika 1: Anodne polarizacijske krivulje, izmerjene v  $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  za jeklo (CK 45), nerjavno jeklo (AISI 304) in prevleke ZrN, debeline  $3 \mu\text{m}$ , nanese na te podlage.  $dE/dt = 0,3 \text{ mV s}^{-1}$ . Potencial je podan glede na nasičeno kalomelovo elektrodo.

odporno od CK 45. Gostota toka je zelo nizka v celotnem potencialnem območju. Znano je, da korozijska odpornost nerjavnega jekla temelji na tvorbi pasivne plasti, ki je obogatena s kromovim oksidom. Oblika polarizacijske krivulje, izmerjene na jekleni podlagi, prekriti s prevleko ZrN, je zelo podobna tisti za neprekruto podlago. Gostote toka so nižje za tri velikostne razrede. Ker pa je gostota toka merilo korozijske odpornosti, nam to potrjuje, da nanos trde prevleke izboljšuje korozijske lastnosti podlage, na katero so nanese. V območju od  $-0,25 \text{ V}$  do  $0,25 \text{ V}$  se pojavi izrazit vrh anodnega toka, ki označuje raztapljanje železa skozi pore. Mikroskopska analiza površine dokazuje, da se na posameznih mestih pojavljajo jamice (slika 2), čeprav je večji del površine ostal sijajen in nekorodiran. Metoda EDS nam omogoča analizo izredno majhne površine ( $<1 \mu\text{m}$ ) na vzorcu in jo zato lahko uporabimo za analizo lokalnih sprememb koncentracije na površini. Slika 2 prikazuje, kako se znotraj por tvori železov oksid, kar potrjuje elektrokemijske meritve (slika 1). Na nekorodirani površini smo izmerili le signala cirkonija in dušika (slika 2). Za razliko od prevleke ZrN na jeklu pa na nerjavnem jeklu ni podvržena jamičasti koroziji.

Korozijska odpornost je odvisna od tipa podlage in tudi od številnih drugih dejavnikov, kot so npr. debelina in sestava prevleke, temperatura podlage med nanašanjem, vmesna kovinska plast, itd. /6/. Z optimizacijo vseh navedenih parametrov lahko izdelamo prevleke, ki izkazujejo dobro korozijsko odpornost.

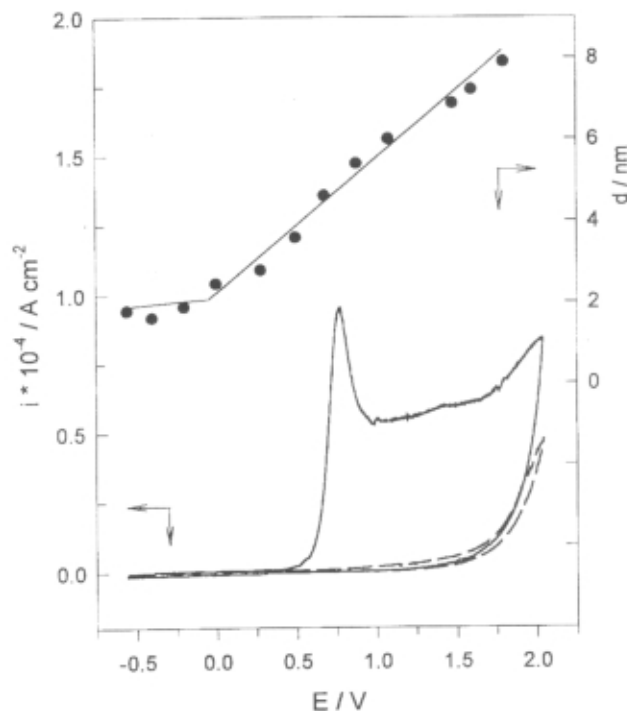


Slika 2: Posamezne jamice na površini ZrN prevleke na jeklu (CK 45) po polarizacijskem ciklu (slika 1). Spektri EDS, ki so bili posneti na lokalnih mestih na površini, potrjujejo, da se v jamicah tvori železov oksid, medtem ko ostane površina prevleke ZrN nespremenjena.

## 2.2 Elektrokemijske meritve v kombinaciji z rentgensko fotoelektronsko spektroskopijo (XPS)

V prejšnjem poglavju smo primerjali polarizacijske krivulje, izmerjene za prekrte in neprekrte podlage. Čeprav sedaj vemo, da nanos trde prevleke na podlago izboljša njeno korozijsko odpornost, še vedno ne poznamo procesov, ki se odvijajo na površini same prevleke med elektrokemijsko polarizacijo. Ali prihaja do spremembe sestave na njeni površini, kakšna plast se tvori, kakšna je njena debelina in struktura? Povezava metode elektrokemijske polarizacije z rentgensko fotoelektronsko spektroskopijo (XPS) nam ponuja odgovor na ta vprašanja /2-6/. Oglejmo si zgled take študije na prevlekah ZrN. Na sliki 3 je podana polarizacijska krivulja, izmerjena na prevleki ZrN v ftalatnem pufru, pH=5,0. Anodni tokovni vrh se pojavlja pri 0,7 V, čemur sledi padec gostote toka. Nadaljnje povečanje elektrodnega potenciala ne vpliva na velikost gostote toka. Le-ta začne ponovno naraščati pri 2,0 V, kjer se začne izločanje kisika.

Da bi pojasnila posamezna področja na polarizacijski krivulji, sem prevleke potenciostatsko oksidirala pri različnih potencialih v območju od -0,6 V do 1,8 V. Oksidacijo sem izvedla v posebni komori, ki je bila povezana z analizno komoro spektrometra. Na ta način vzorec po oksidaciji ni prišel v stik z zunanjo atmosfero (kvazi *in situ* analiza) /7/. Oksidaciji je sledila analiza XPS.

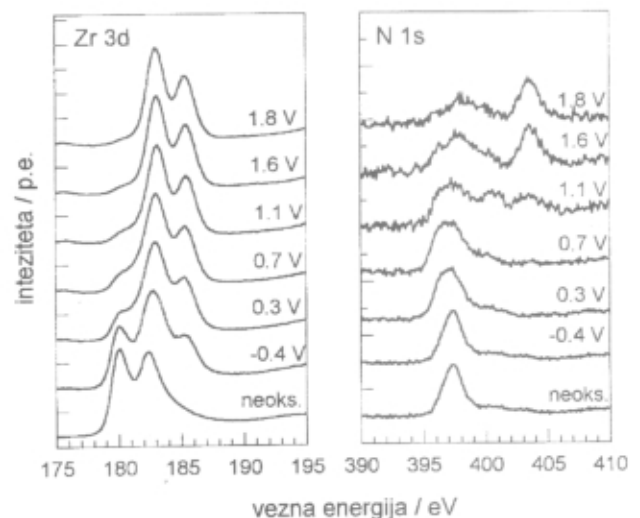


Slika 3: Ciklični voltamogrami (- 1. cikel, - - 2. cikel), izmerjeni v ftalatnem pufru, pH=5,0, na prevleki ZrN debeline 3 μm. dE/dt = 20 mV s<sup>-1</sup>; Potencial je podan glede na standardno vodikovo elektrodo. Zgornji del slike prikazuje odvisnost debeline nastale oksidne plasti od potenciala. Debelina je izračunana na podlagi XPS analize spektrov (glej sliko 4).

Zaradi pojava kemijskega premika nam analiza XPS ponuja podatke o kemijski sestavi na površini, kot tudi o oksidacijskem stanju posameznih elementov /8/. Na sliki 4 so podani spektri Zr 3d in N 1s, ki sem jih izmerila po oksidaciji prevlek ZrN pri različnih potencialih. Za primerjavo sem podala tudi spektre, ki sem jih posnela pri neoksidiranem vzorcu. V tem primeru se je vrh Zr 3d<sub>5/2</sub> pojavil pri 180 eV. Oksidacija povzroča postopno zmanjšanje intenzitete vrha in premik vezne energije vrha v območje od 182 do 182,5 eV. Ta pojav sem pripisala tvorbi oksinitridne plasti, Zr(N,O). Po oksidaciji pri potencialih, bolj pozitivnih od 0,7 V, se je vrh Zr 3d<sub>5/2</sub> pojavil pri 183 eV, kar odgovarja tvorbi ZrO<sub>2</sub> /5/. Spremembe, ki jih istočasno opazimo pri signalu dušika, so tudi podane na sliki 4. Vrh N 1s se pri neoksidiranem vzorcu nahaja pri 397,3 eV. Oksidacija povzroča postopno razširitev vrha proti nižjim oziroma višjim energijam. Ta pojav označuje tvorbo oksinitridnih vrst /5/. Ko potencial oksidacije preseže 0,7 V, se vezna energija vrha N 1s premakne proti višjim vrednostim, 403-404 eV, kar odgovarja tvorbi molekularnega dušika, N<sub>2</sub>. Na podlagi teh rezultatov lahko sklepamo, na kakšen način se odvija oksidacija prevleke ZrN. Čeprav na potencialih, nižjih od 0,5 V, ne opazimo na polarizacijski krivulji nobenih posebnosti, spektri XPS nakazujejo, da se na površini tvori tanka plast cirkonovega oksinitrida, Zr(N,O). V območju anodnega tokovnega vrha se začne tvorba ZrO<sub>2</sub>, ki postopoma prekrije površino ZrN in se izloča kot posebna plast na površini. S tem se na površini vzpostavi pasivno stanje (slika 3). Reakcija poteka takole:



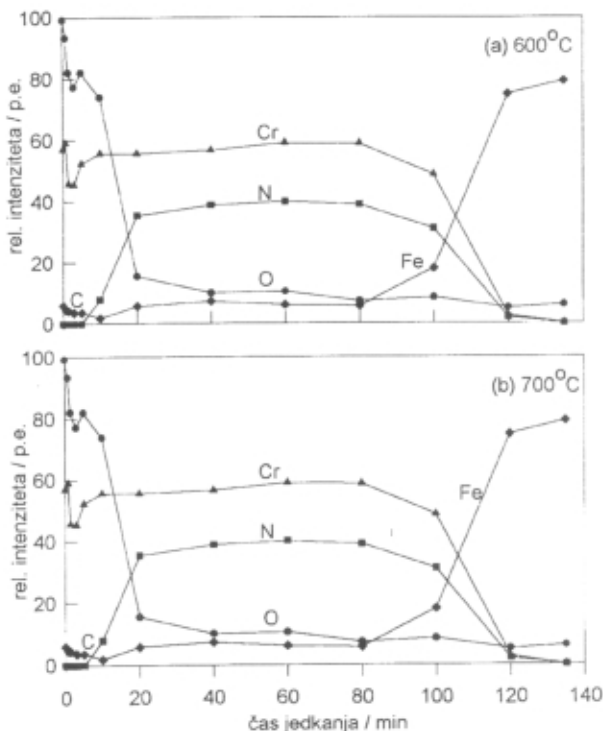
Molekularni dušik, ki se pri tem sprošča, se delno izloča v raztopino, delno pa se vgrajuje v plast ZrO<sub>2</sub>, kar dokazuje pojav vrha pri 404 eV (slika 4). Analiza izmjernih spektrov XPS s pripravljenimi standardi nam omogoča izračun sestave in debeline plasti, nastale pri oksidaciji /5/. V zgornjem delu slike 3 je podana odvisnost debeline te plasti od potenciala oksidacije. Pri potencialih, bolj pozitivnih od 0 V, debelina plasti linearno narašča in je po oksidaciji pri 1,8 V približno 8 nm.



Slika 4: Spektri XPS Zr 3d in N 1s, izmerjeni na površini prevleke ZrN po oksidaciji na različnih potencialih v ftalatnem pufru, pH=5,0. Med oksidacijo in analizo XPS vzorec ni prišel v stik z zunanjo atmosfero (kvazi *in situ*).

### 2.3 Visokotemperaturna oksidacija v kombinaciji s tehnikami XPS, AES, EDS in AFM

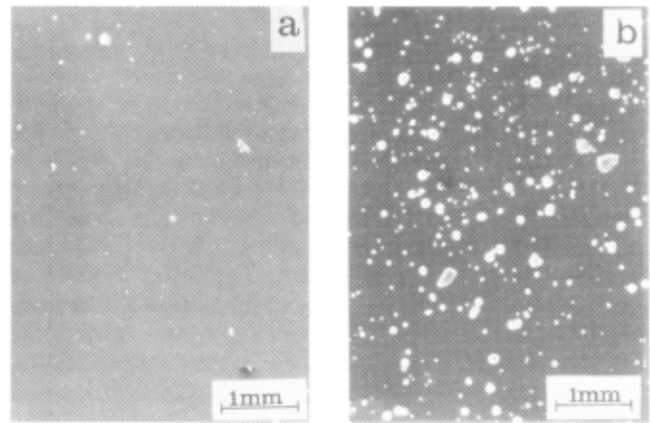
Pri študiju oksidacije zelo tanke prevleke ( $0,34 \mu\text{m}$ ) CrN, nanasene na jeklo, sem spremljala sestavo oksidne in nitridne faze ter na fazni meji prevleka/podlaga /6/. Prevleke sem oksidirala 90 minut pri  $450$  do  $750^\circ\text{C}$  v atmosferi kisika. Nastale plasti sem analizirala s tremi tehnikami, ki se odlikujejo z visoko prostorsko ločljivostjo: SAXPS<sup>g</sup>, točkovno AES<sup>h</sup> ter analizo EDS. Morfološke spremembe na površini vzorca smo opazovali z vrstičnim elektronskim mikroskopom (SEM). Oksidacija pri  $450^\circ\text{C}$  povzroča tvorbo le zelo tanke ( $1-2 \text{ nm}$ ) oksinitridne plasti na površini nitridne prevleke. Notranjost prevleke, kot tudi fazna meja prevleka/podlaga, ostanejo nespremenjene. Na sliki 5 so podani globinski profili XPS, ki sem jih posnela po oksidaciji pri  $600^\circ$  in  $700^\circ\text{C}$  (analizirana površina vzorca je bila približno  $1 \text{ cm}^2$ ). Pri  $600^\circ\text{C}$  se na površini izloča oksidna plast  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , katere debelina doseže približno  $60 \text{ nm}$  (slika 5a). Poleg signala kroma in kisika lahko zaznamo tudi slaboten signal železa. Čeprav je struktura neoksidiranega dela prevleke še vedno nespremenjena, se znotraj te faze pojavlja železo. Nadaljnje povečanje temperature povzroča povečanje debeline oksidne plasti  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Istočasno se čedalje več železa pojavlja v prevleki kot tudi na njeni površini (slika 5b). Vrh železa je pri  $709,5 \text{ eV}$ , kar dokazuje, da je le-to v obliki  $\text{FeO}$  /6/.



Slika 5: Globinska profila plasti, ki se tvorita pri oksidaciji prevleke CrN, debeline  $0,34 \mu\text{m}$  na jeklu pri (a)  $600^\circ\text{C}$  in (b)  $700^\circ\text{C}$ . Profila sta izmerjena s kombinacijo analize XPS in ionskega jedkanja. Hitrost jedkanja, določena s  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  standardom, je bila  $4,4 \text{ nm min}^{-1}$ .

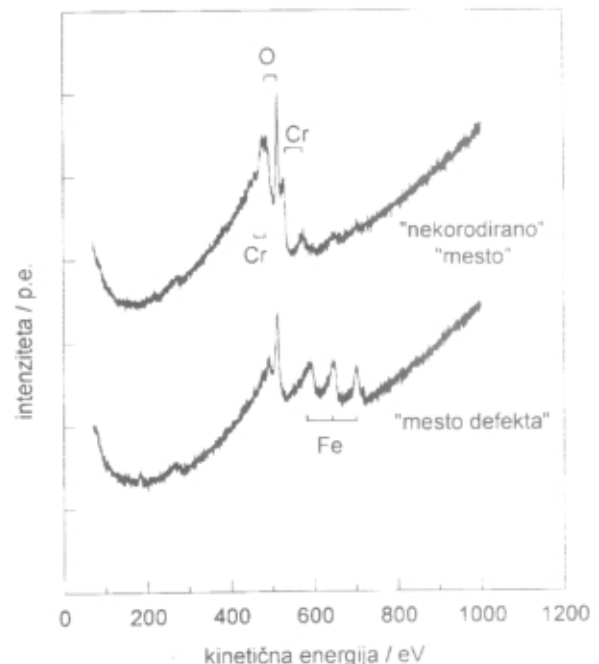
<sup>g</sup> Small Area X-ray Photoelectron Spectroscopy (SAXPS)

<sup>h</sup> Point Auger Electron Spectroscopy (PAES)



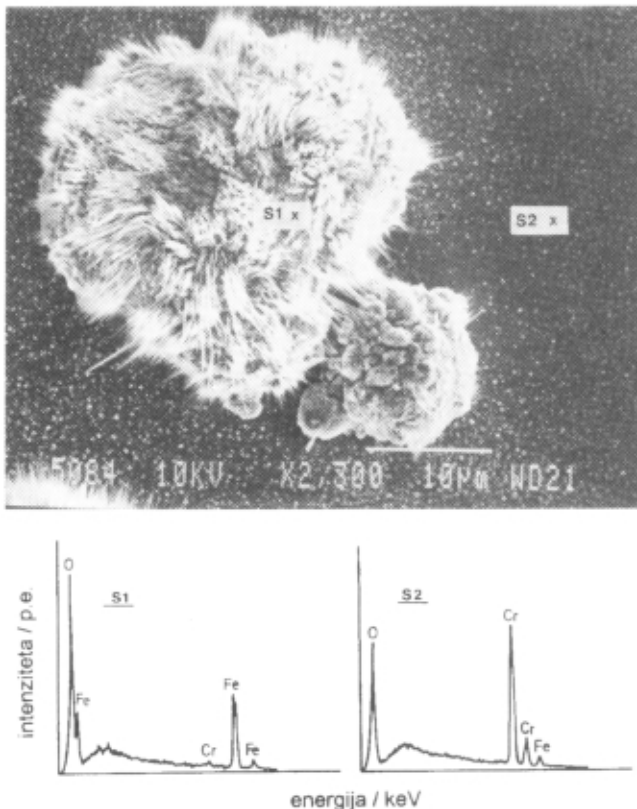
Slika 6: Površina vzorca CrN po oksidaciji pri (a)  $600^\circ\text{C}$  in (b)  $700^\circ\text{C}$ .

Po oksidaciji pri  $750^\circ\text{C}$  je nitridna prevleka popolnoma oksidirala in se na površini tvori mešanica kromovih in železnih oksidov. Pri povečani temperaturi se na površini prevleke pojavlja čedalje več defektov (slika 6). Da bi lahko analizirali lokalne spremembe sestave v njih ter na okolni površini, smo uporabili površinske analitične tehnike z visoko prostorsko ločljivostjo. Namesto analize XPS, pri kateri je premer analizirane površine približno  $1 \text{ cm}$ , le-to lahko zmanjšamo na  $600 \mu\text{m}$  (SAXPS). Isti instrument (ESCALAB 200-X) nam omogoča še bolj detajlno analizo, in sicer z uporabo točkaste AES analize, pri kateri je ločljivost manjša od  $5 \mu\text{m}$ . Površino vzorca lahko opazujemo s sekundarnim elektronskim detektorjem z elektronsko puško (SED) in tako točno določimo mesto, na katerem želimo narediti analizo. Slika 7 prikazuje primer AES analize na "defektu" in "nekorodirani" površini. Čeprav že z



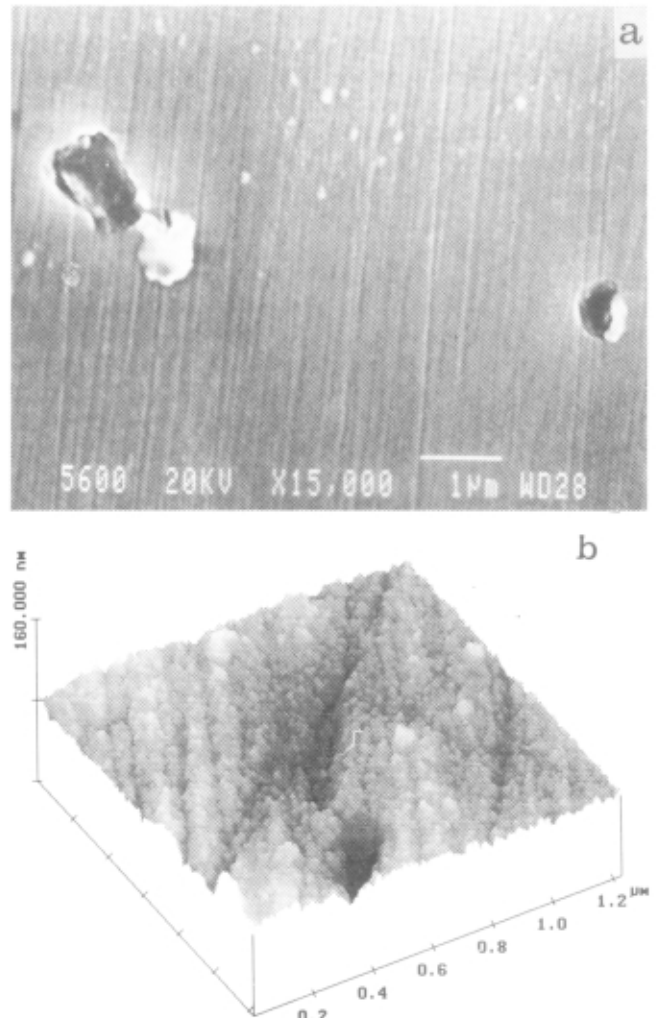
Slika 7: Točkasta analiza AES posameznih mest na oksidirani površini prevleke CrN na jeklu. "Defekti" so mesta, na katerih se tvori  $\text{FeO}$ . Preostala površina je prekrita s plastjo  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , ki je produkt oksidacije CrN. Morfologija "defekta" je podana na sliki 8.

uporabo SAXPS opazamo razlike sestave /6/, šele analiza AES podaja točne podatke o lokalnih spremembah sestave na površini (slika 7). Na nekorodiranem mestu zaznamo le signala kroma in kisika, ki odgovarjata plasti  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . V defektu je sestava popolnoma drugačna. Namesto signala kroma zaznamo karakteristične signale železa. Analizo AES potrjuje tudi kasneje narejena EDS (slika 8). Spekter, ki je posnet na oksidni površini, ne kaže defektov, in vsebuje le signala kroma in kisika, medtem ko se v področju defekta pojavljata signala železa in kisika. Očitno je torej, da se z oksidacijo prevleke CrN tvori plast  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , v kateri se na posameznih mestih pojavljajo "otočki" ali "defekti", ki so iz železovega(II) oksida, FeO.



Slika 8: Posnetek SEM značilne morfologije "defektov". Analiza EDS potrjuje tvorbo FeO in s tem tudi meritve AES, podane na sliki 7.

Kako prihaja do tvorbe FeO na površini plasti  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ? Da bi lahko odgovorili na to vprašanje, smo izkoristili tehnike za študij morfologije in topografije površine. Analiza SEM dokazuje, da je površina neoksidiranih prevlek izredno homogena in gladka. Kljub temu se na posameznih mestih pojavljajo jamičasti defekti (pore) premera od 0,5 do 1  $\mu\text{m}$  (slika 9a). Moram poudariti, da je število takih defektov zelo majhno (~10 na  $1\text{cm}^2$ ). Mikroskopsko analizo smo potrdili z AFM, ki omogoča študiranje topografije površine na atomskem nivoju (slika 9b). Fina, gosta struktura je prekinjena z linearnimi defekti, ki so posledica priprave površine. Poleg teh opazimo tudi jamičaste defekte, katerih oblika in velikostustrezajo tistim, ki smo jih našli že z mikroskopsko analizo (SEM) (slika 9a). Ti defekti so obkroženi s fino gosto strukturo, v kateri velikost zrn doseže približno 40-50 nm.



Slika 9: (a) SEM posnetek in (b) AFM posnetek posameznih jamičastih defektov v prevleki CrN. Prevleka sicer kaže gsto in homogeno strukturo.

Na podlagi teh rezultatov lahko sklepamo /6/, da se z oksidacijo CrN pri temperaturah, višjih od  $450^\circ\text{C}$ , na površini nitridne prevleke tvori plast  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , ki se izloča kot posebna faza. S povečanjem temperature debelina oksidne plasti narašča. Istočasno s procesom oksidacije CrN poteka tudi oksidacija železa iz podlage. Železo difundira skozi prevleko CrN in plast  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Na zunanji fazni meji se potem tvori FeO. Te "otočke" FeO obkroža plast  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Difuzija železa se verjetno začne v porah na fazni meji prevleka/podlaga. Pri višjih temperaturah se ta mehanizem spremeni, kar lahko sklepamo na osnovi dejstva, da je jamičastih defektov (por) v neoksidiranih prevlekah zelo malo in da torej ne morejo pojasniti tvorbe tako velikega števila "otočkov" FeO pri višjih temperaturah. Zato domnevamo, da se defektna mesta pojavljajo zaradi razlike temperaturnih razteznostnih koeficientov ( $\alpha$ ) jekla in CrN. Vrednost  $\alpha$  za jeklo je  $11,1-13,9 (10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1})$ , medtem ko je za CrN le  $0,7 (10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1})$ . Velik temperaturni razteznostni koeficient železa ima za posledico veliko spremembo volumna, pri čemer nastajajo napetosti, ki porušijo adhezijo na notranji fazni meji prevleka/podlaga. Končna posledica tega je difuzija in penetracija železa skozi prevleko.

Kot sem že razložila pri elektrokemijski koroziji (poglavje 2.1), igra debelina prevleke ključno vlogo pri določanju odpornosti sistema kot celote. Moram poudariti, da je prikazana študija zamišljena kot modelna študija. Prevleke CrN z večjo debelino, 3  $\mu\text{m}$ , se uspešno uporabljajo pri povišanih temperaturah.

### 3 Sklep

Proces korozije trdih prevlek je odvisen od vrste različnih dejavnikov: tipa prevleke, njene debeline, sestave, mikrostrukture, tipa podlage, vrste korozijskega medija, prisotnosti agresivnih ionov, temperature, mehanskih napetosti, itd. Navedeni zgledi dokazujejo, da nam še le kombinacija različnih elektrokemijskih in modernih površinsko-analitičnih metod, omogoča razumevanje procesov, ki se odvijajo na površini prevleke in fazni meji prevleka/podlaga.

### Zahvala

Nitridne prevleke so pripravili v Odseku za tanke plasti in površine Instituta "Jožef Stefan". Vodji tega odseka, prof.dr. Borisu Navinšku, in dr. Petru Panjanu se zahvaljujem za pripravo vzorcev in številne diskusije. Vse

analize XPS in AES sem naredila med nekajkratnim strokovnim izpopolnjevanjem v skupini prof.dr. H.-H. Strehblowa z Instituta za fizikalno kemijo in elektrokemijo Univerze v Düsseldorfu, Nemčija. Zoranu Samardžiji, dipl.ing., iz Odseka za keramiko IJS se zahvaljujem za analize SEM in EDS, dr. Igorju Muševiču iz Odseka za fiziko trdne snovi IJS pa za analize AFM.

### 4 Literatura

- /1/ P. Panjan, B. Navinšek, A. Žabkar, Vakuumist, 13/4, 1993, 22
- /2/ I. Milošev, Disertacija, Fakulteta za naravoslovje in tehnologijo, Univerza v Ljubljani, 1993
- /3/ I. Milošev, B. Navinšek, H.-H. Strehblow, Corrosion Properties of Hard PVD Nitride Coatings, Scientific Series, Forschungszentrum Jülich GmbH, ISBN 3-89336-179-0
- /4/ I. Milošev, H.-H. Strehblow, B. Navinšek, M. Metikoš-Huković, Surf. Inter. Anal., 23, 1995, 529
- /5/ I. Milošev, H.-H. Strehblow, M. Gaberšček, B. Navinšek, Surf. Inter. Anal., 24, 1996, 448
- /6/ I. Milošev, J.-M. Abels, H.-H. Strehblow, B. Navinšek, M. Metikoš-Huković, J. Vac. Sci. Technol., A14, 1996, 2527
- /7/ S. Haupt, U. Collisi, H.D. Speckmann, H.-H. Strehblow, J. Electroanal. Chem., 194, 1985, 179
- /8/ Practical Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy, D. Briggs, M.P. Seah (editors), John Wiley & Sons, Chichester, 1983

## Pregled delovanja DVTS in dela I.O. društva v obdobju med občnima zboroma 5.10.95 in 11.12. 97

(iz poročila predsednika društva na občnem zboru 11.12.1997)

IO je imel v tem obdobju 11 sej (95-1, 96-4, 97-6) s povprečno udeležbo 8 članov. Koliko smo bili "živi", je razvidno iz naslednjega spiska opravljenih aktivnosti:

- naša revija Vakuumist je izhajala redno, to je 4-krat vsako leto
- preštudirali smo statut DVTS in vnesli popravke, skladno z novim zakonom
- izvedli oz. soorganizirali smo naslednje konference:
  - 4. srečanje s hrvaškimi kolegi maja 1996 v Zagrebu
  - 4. posvetovanje o materialih in tehnologijah 2.-4. okt. 96 v Portorožu
  - 5. posvetovanje o materialih in tehnol. 1.-3. okt. 97 v Portorožu z dnevom posvečenim jubilanu dr. Gasperiču (predavatelja Dobrozemsky, Segovia)
  - 7. vakuumaska konf. sosednjih dežel (JVC-7) letos spomladi v Debrecenu (Madžarska),
  - Posvetovanje o netesnosti 22. 10. 97 v Ljubljani (skupno 41 udeležencev)
- tiskali smo knjige oz. sodelovali pri njihovi izdaji:
  - Osnove vak. tehnike (OVT) za vzdrževalce naprav (jeseni 96), 300 izvodov po 118 strani
  - 100 let Brawnove elektronke (96, skupaj z uredništvom ŽIT, posebni izvod ŽIT)
  - Zbornik predavanj s Posv. o netesnosti (verjetno bo izšel še letos v manjši nakladi),
- organizirali smo obisk in predavanje prof. Robinsa (predsednik IUVESTA), 6.6.97 na IMT v Lj.,
- tečajev je bilo bolj malo; izvedli smo le tri:

- za vzdrževalce naprav, standardno na IEVT, nov. 95 (10 udeležencev)
- za vzdrževalce, posebni tečaj v Gorenju, jesen 96 (33 udel.),
- za sodelavce Saturnusa, Autoopreme, Difuzijske črpalke (20 udeležencev), zima 96
- imeli smo stike z naslednjimi društvi oz. zvezami: IUVESTA, EZS, ZITS, ZSITS, Društvo vzdrževalcev Slovenije, Društvo za neporušne raziskave in Slovensko društvo za materiale (predvsem udeležba na nekaterih njihovih sestankih in srečanjih)
- izvedli smo podporo prof. Vodopivcu pri izvolitvi v državni svet
- naši člani so aktivno sodelovali na številnih znanst. konferencah v tujini
- dobro je bilo sodelovanje z IUVESTA, kjer je naši predstavnici M. Jenko, odgovorni za problematiko razvoja vak. tehnike v manj razvitih deželah, uspelo pridobiti sredstva v ta namen za naslednje leto,
- organizirali smo strokovno ekskurzijo v podjetje SAES-Getters v Lainate pri Milanu (14.6.96),
- učvrščujejo se stiki z evropskimi vakuumskimi društvi: naš predstavnik (Pregelj) se je udeležil konference in slovesnosti ob 25-letnici švedskega vak. društva (Linkoping, avg. 97),
- za dvig kvalitete predavanj na tečajih in strok. srečanjih smo pridobili: moderen episkop VEGA, dia projektor BRAUN-Paximatmultimag in komplet presojnic IUVESTA z vsebino za predavanja na izobraževalnih tečajih

Mag. Andrej Pregelj, predsednik DVTS

## ŽARNICA (II. del)

Stanislav Južnič\*

### Electric Light (Part II)

#### ABSTRACT

The development of the incandescent light research in Europe is described. Special concern is put on the use of the incandescent light in Austria and in our lands.

#### POVZETEK

Drugi del razprave opisuje razvoj žarnice v Evropi. Posebno pozornost posvečamo prvim uporabam žarnice v Avstriji in v naših krajih.

#### UVOD

Z Edisonvim uspehom je raziskovanje žarnice v ZDA prehitelo razvoj v Evropi. Kljub temu bo zanimiv pogled na evropske dosežke in še posebej na zasluge našega znanstvenika Stefana, katerega raziskovalna pot se presenetljivo prepleta z odkritji 12 let mlajšega izumitelja Edisona.

### ŽARNICA V ANGLIJI IN FRANCIJI

Swan je leta 1860 in 1879 patentiral vakuumsko žarnico z ogljem in je bil poleg Edisona edini, ki je po segrevanju nadaljeval črpanje za odstranitev adsorbiranih plinov. Leta 1881 so s Swanovimi žarnicami osvetlili spodnji dom britanskega parlamenta, naslednje leto pa še British Museum. Leta 1883 sta Swan in Edison dosegla sporazum in ustanovila skupno podjetje v Veliki Britaniji.

Zaradi mnogoterih prevar je angleški parlament leta 1881 izglasoval oster zakon, imenovan Lighting Act, ki naj bi zavaroval ljudi pred pretiranimi obljubami družb za električno razsvetljavo. Pozneje je zakon močno škodoval razvoju domače proizvodnje žarnic, spodbujal pa je tudi dvome o močni novinarski propagandi Edisonovih žarnic v ZDA.

Anglež **Joseph Swan** (1828-1914) je bil rojen v Warlinghamu. Po doktoratu iz znanosti je postal predsednik Literarno-filozofske družbe v Newcastle-upon-Tyne)

Akademika Tresca in Joubert sta leta 1881 na razstavi v Parizu opravila ene prvih meritev izkoristka trinajstih naprav na enosmerni tok, povezanih z žarnicami in obločnicami. Njuno delo so dve leti pozneje nadaljevali na dunajski razstavi pod Stefanovim vodstvom (Boncelj, 1960, 54; Urbanitzky, 1885, 412).

### ŽARNICA V NEMČIJI IN NA NIZOZEMSKEM

Podjetje Siemens & Halske je 5.6.1873 dobilo angleški patent za samodejno uravnavanje električne obločnice z ogljem, napajane z enosmernim ali izmeničnim

tokom. Aprila 1877 je W.Siemens objavil razpravo o električni razsvetljavi Francoza Serina. W.Siemens je do leta 1880 razvijal žarnico s kovinsko žarilno nitjo, podobno kot sočasno Edison. 21.7.1877 je Alexander, nečak in asistent Williama Siemensa iz Londona, obiskal laboratorij v Menlo Parku. Kljub temu pozneje niso sodelovali pri razvoju žarnice, saj je Edison poskušal z Rowlandovo podporo v ZDA onemogočiti Siemensov patent dinama, podoben svojemu (Edison, 1994, 457; Hounshell, 1980, 615).

Po krizi, ki jo je povzročil zlom borze na Dunaju 27.12.1881, je Siemens predaval pred nemško elektrotehnično zvezo o prednostih električne razsvetljave pred plinsko, predvsem glede nevarnosti požara. Med izumitelji žarnice na žareče oglje je predstavil de Changyja iz Pariza, Jobarda, Swana in končno Edisona. V podjetju Siemens & Halske so uporabljali stisnjeno oglje in ploskve grafita, kjer je bilo segrevanje odvisno od debeline žarjene palice (Siemens, 1891, 321, 344, 454, 462-463).

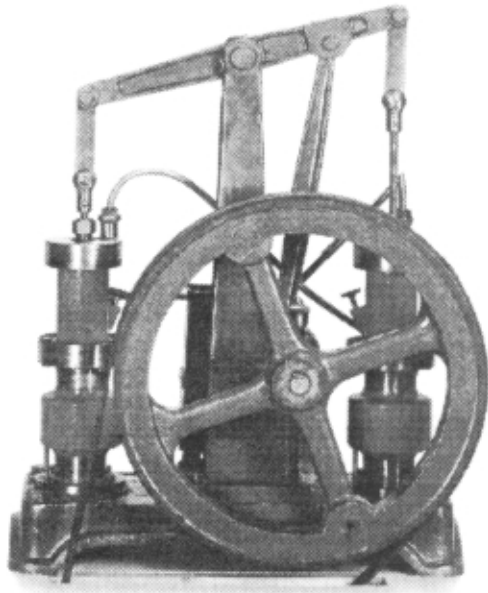


Slika 1. Ustanovitelja Philipsa: Friderik Philips (1830-1900) (zgoraj) in njegov sin Gerard Philips (1858-1942) (spodaj)

\* Stanislav Južnič je profesor fizike in računalništva na srednji šoli v Kočevju. Leta 1980 je diplomiral iz tehnične fizike na Fakulteti za naravoslovje in tehnologijo, magistriral pa leta 1984 iz zgodovine fizike na Filozofski fakulteti v Ljubljani.



Strojni inženir Emil Rathenau (r.1839) iz Berlina je študiral v Hannoveru in Zürichu in se nato izpopolnjeval v Angliji. Za žarnico se je začel zanimati na prvi pariški električni razstavi leta 1881. Za razliko od drugih ni spodbijal Edisonovih evropskih patentov, temveč je začel delati po Edisonovi licenci in je tako izkoristil njegove izkušnje. 13.3.1883 je podpisal pogodbo s Siemens & Halskejem, tako da je lahko 19.4.1883 zbral potreben kapital za ustanovitev Deutsche Edisongesellschaft für Angewandte Elektrizität s kapitalom 5 milijonov mark (Siemens, 1957, I, 89, 91, 92-93, 95) in začel oskrbovati zelo majhne električne napeljave, kot je pred njim že počelo podjetje Seimens & Halske.



Slika 2. Vakuumska črpalka, ki so jo konec prejšnjega stoletja uporabljali v Philipsovi tovarni žarnic (Bekooy, 1991, 19)

Leta 1891 je Friderik Philips (1830-1900) s sinom, inženirjem Gerardom Philipsom (1858-1942), ustanovil podjetje N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken v Eindhovenu na Nizozemskem z začetnim kapitalom 150 000 guilderov. Nekaj let pozneje se jim je pridružil tudi Anton F. Philips (1874-1951). Podjetje je posebno napredovalo, ko je po dogovoru z nemškimi podjetji dobilo pravico za proizvodnjo žarnic z volframom. Leta 1912 je Philips imel že okoli 6 milijonov guilderov kapitala. Šele med prvo svetovno vojno se je podjetje oteslo nemškega vpliva in začelo vse dele žarnice proizvajati samostojno. Zgradili so tovarne v Belgiji, Španiji, Švici in Poljski ter imeli deleže na Švedskem. Med vojnama je Philips začel proizvajati ojačevalnike in televizijo, dobil vpliv v znanosti ter prodrl s sistematičnim izobraževanjem tehničnih asistentov in postavljanjem dobro opremljenih laboratorijev. V proizvodnji žarnic je bil za GE in Osramom tretji najmočnejši na svetu, pri čemer je leta 1928 GE kontroliral 96 % tržišča (Siemens, 1957, II, 33; Serres, 1995, 598).



Slika 4. Philipsova tovarna žarnic okrog leta 1917 (Bekooy, 1991, 54)

### De Philips Metaaldraadlamp

bespaars, vergeleken bij de kooldraadlamp, 70 %  
en kan in elke richting branden.

— Philips' Metaaldraadlamp —

ELKE LAMP IS GESTEMPELD „PHILIPS“

Speciale Soorten	Watt	Spanning
100 W	100	110 V
150 W	150	110 V
200 W	200	110 V
250 W	250	110 V
300 W	300	110 V
400 W	400	110 V
500 W	500	110 V
600 W	600	110 V
750 W	750	110 V
1000 W	1000	110 V
1500 W	1500	110 V
2000 W	2000	110 V
2500 W	2500	110 V
3000 W	3000	110 V
4000 W	4000	110 V
5000 W	5000	110 V
6000 W	6000	110 V
7500 W	7500	110 V
10000 W	10000	110 V

PHILIPS

Prima Nederlandsch Fabrikaat.  
Fabrieken te Eindhoven

Slika 3. Phillipsova žarnica z volframovo nitko, izdelana na začetku stoletja (Bekooy, 1991, 24)

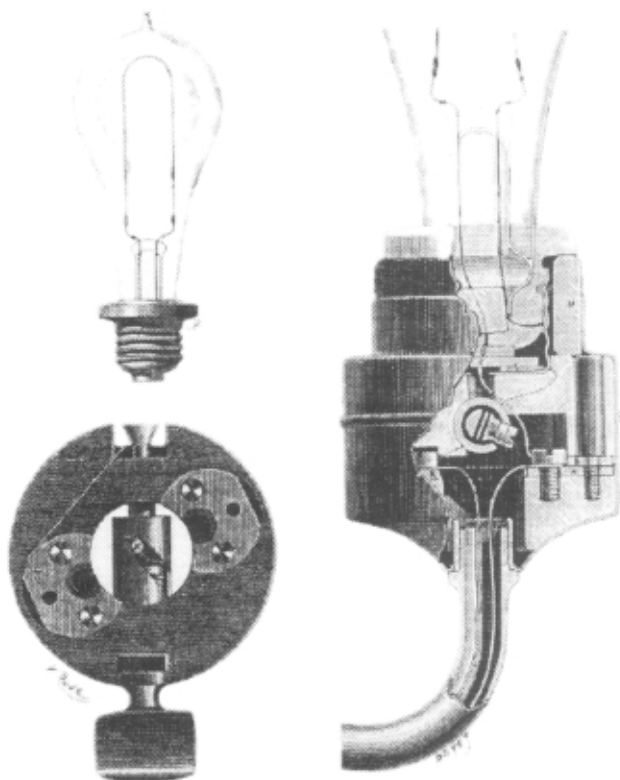
### ŽARNICA V AVSTRIJI

Podjetje Siemens & Halske je že leta 1858 ustanovilo podružnico na Dunaju, ki se je ukvarjala predvsem z železnicami. Zaradi neuspešnega poslovanja je bila podružnica leta 1864 ukinjena po Halskejevem prizadevanju. Leta 1879 je W.Siemens na Dunaju odprl tehnični urad z majhno tovarno, ki se je poleg železniških signalnih aparatov kmalu lotila tudi majhnih in večjih instalacij razsvetljave, proizvodnje dinamov in obločnic. Leta 1896 je dunajski Siemens & Halske na lastne stroške postavil provizorično elektrarno v Ljubljani, s katero je za reklamo osvetljeval prostore Narodnega doma, slavnostno odprtega oktobra istega leta (Siemens, 1957, I, 105; Kos, 1981, 162).

Leta 1873 Edison ni sodeloval na mednarodni razstavi na Dunaju, čeravno ga je član ameriške komisije nagovarjal, naj svoje izume predstavi vsaj v poročilu (Edison, 1991, 508). Leta 1882 je Edison najel avstrijskega elektroinženirja dr.Hermann Claudiusa z avstrijskega telegrafa za ureditev, mapiranje in preračun glavnih in nadomestnih uporov v delu nižjega Manhattan ob Brooklynskem mostu. Claudius je zbral tudi

podatke o pritožbah nad pomanjkljivostmi plinske razsvetljave, ki so pospeševale prodajo Edisonovih žarnic (Friedel, 1986, 206).

Po pariški razstavi leta 1881 je Edison razsvetil opere v Parizu, Berlinu in Milanu in tako omogočil odmeven začetek prodaje svojih izdelkov v Evropi. Leta 1882 je bilo razsvetljeno gledališče v Brnu (Boncelj, 1960, 13). Istega leta je Edisonovo podjetje sodelovalo na razstavi elektrotehnike v kristalni palači v Londonu, od 11.8.1883 pa na 3. mednarodni električni razstavi na Dunaju, katere tehnično-znanstveni vodja je bil Stefan. Na razstavi je sodelovalo tudi elektrotehnično podjetje Geba iz Ljubljane. Več elektrotehnikov iz slovenskih dežel je bilo članov elektrotehničnega društva, ustanovljenega 5.3.1883.

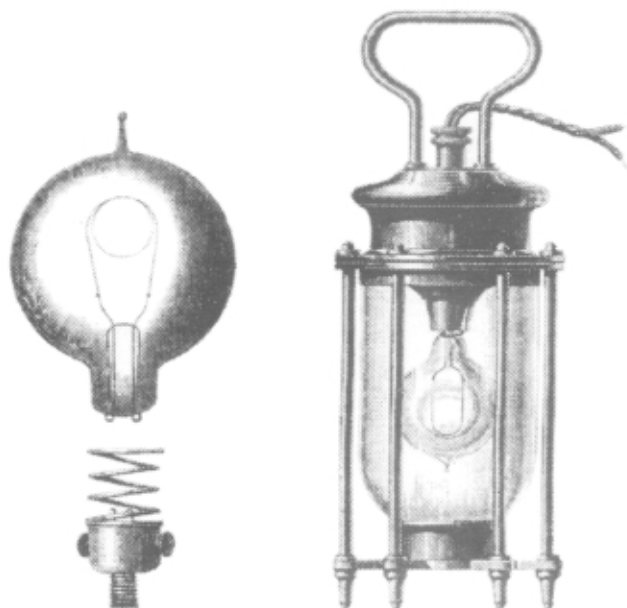


Slika 5. Edisonova žarnica na dunajski razstavi leta 1883 (Urbanitzky, 1885, 399)

Razstava v dunajski Rotundi na 33000 m<sup>2</sup> s 400000 svečami postavljene električne razsvetljave je bila dotlej največja na svetu (Boncelj, 1960, 34, 35). Razstavili so skupno 5 vrst električnih žarnic. Edisonova je imela žareči bambus s premerom 1 mm in dolžino 12 cm v obliki narobe obrnjene črke "U". Najtežji del proizvodnje je bil slejkoprej vložitev in tesnjenje obeh vodnikov iz platine v tekočo maso stekla. Oba konca vodnika sta bila ločena z gipsom. Tok so dobivali iz Edisonovega stroja, ki ga je oskrboval Armingtonov parni stroj. Z Edisonovimi žarnicami podjetij CCE in SEE pod zastopstvom dunajskega Brückner, Ross & Consorten so na dunajski razstavi osvetljevali "Dvorano umetnosti" in notranjosti prostorov.

V Swanovi žarnici so bili platinasti nosilci ogljika, eden od drugega izolirani na spodnjem delu steklenega stebra. Na razstavi so jih uporabili za osvetlitev cesar-

skega paviljona, teatra in notranjih prostorov. Swanove izdelke je v Budimpešti zastopalo podjetje UELC iz Londona, na Dunaju pa Egger, Kremenezky & Co.



Slika 6. Swanova žarnica na dunajski razstavi leta 1883 (Urbanitzky, 1885, 402)

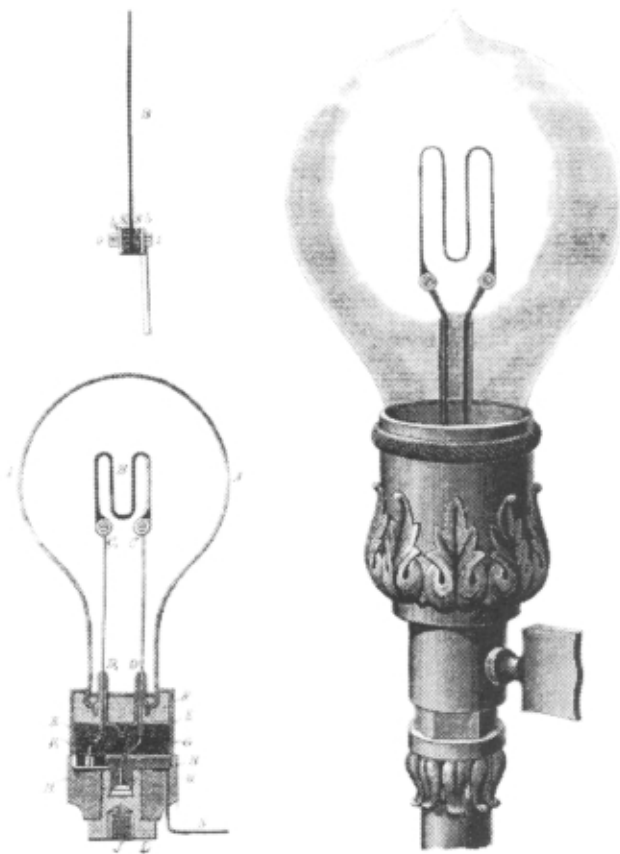
Maximova žarnica je imela žareči del v obliki zaobljene črke "M", ki sta jo nosila dva vodnika iz platine, zataljena v steklo. Steklena hruška je bila v kovinski posodi, zatesnjeni z gipsom. Baza žarnice iz vulkanita ali drugega izolatorja je bila navita na kovinsko jedro. Zrak so črpali z živosrebrno črpalko, pare olja pa so izčrpali do 30 mm Hg.

Lane-Foxove žarnice so imela žareče oglje v obliki podkve. Pri 66 V in 0,673 A so dajale po 8,7 sveč. Z njimi so razsvetlili del "Dvorane umetnosti", notranje prostore, vrt in paviljon Britanske komisije na Dunaju. Z električnim tokom jo je napajal Brushov stroj.

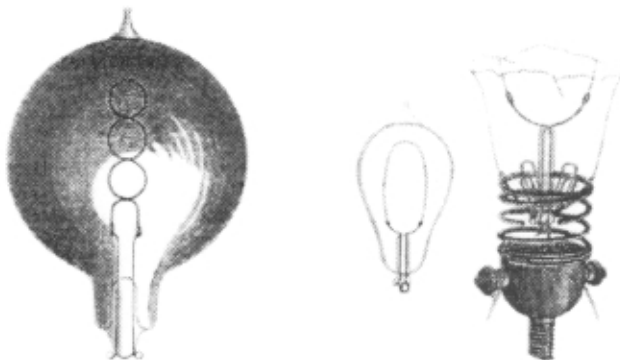
Podjetje Siemens & Halske je razstavilo žarnico z ogljikom v obliki podkve s konci stisnjenimi v tulcu iz bakra, preko vodnika iz platine podaljšanega v steklo (Urbanitzky, 1885, 397-406).

Praški profesor Johann Puluj je razstavil prenosno svetilko v škatli iz lesa in ebonita velikosti 20 x 25 cm, napajano s tokom šestih Bunsnovih elementov. Žarnica na sprednji strani škatle je bila ovita z močnim zaščitnim steklom, za njo pa je bilo mahno kovinsko zrcalo. Svetilka, težka 7 kg, je svetila s 6 do 7 normalnimi svečami 6 do 7 ur. Za potrebe rudnikov in potapljanja so razstavili 300 g težko svetilko Friedricha Wächterja, Reitlingerjevega naslednika na dunajski politehniko, ki je bila predložena vojnemu ministrstvu.

Stefan je posebno aktivno sodeloval v 3. sekciji znanstvene komisije, ki je preiskovala dinamo stroje in električne svetilke. Prvič jo je sklical 18.9.1883, ko so za načelnika izvolili prof. Erasmusa Kittlerja iz Münchna, za njegovega namestnika in vodjo podsekcije za stroje majorja Alberta von Obermayerja, nekdanjega Stefanovega študenta in poznejšega biografa, za tajnika



Slika 7. Maximova žarnica na dunajski razstavi leta 1883 (Urbanitzky, 1885, 404)



Slika 8. Siemens & Halskejeva žarnica na dunajski razstavi leta 1883 (Urbanitzky, 1885, 406)

in vodjo podsekcije za fotometrijo pa prof. Ernsta Voita iz Münchna (Boncelj, 1960, 33).

Stefan je 18.10.1883 občinskim svetnikom, na čelu z županom in pokrovitelju razstave nadvojvodi Rudolfu, predaval o ciljih in rezultatih dela znanstveno-tehnične komisije. Opisal je potek meritev upornosti in toka, ki so bile posebno pogoste pri atestih za žarnice. Vzoredne fotometrične meritve so Stefanu omogočile, da je poslušalcem pokazal tudi pregledno tabelo odvisnosti svetlobne moči od porabljene energije. Z

diagramom svetlobne moči za žarnice je pokazal, da višja napetost zmanjšuje toplotno sevanje in tako večja gospodarnost žarnice. Na koncu poljudnega predavanja je opisal še prednosti električne žarnice pred razsvetljavo s plinom ali s svečami (Sitar, 1993, 93; Boncelj, 1960, 48; Stefan, 1883, 269).

V Stefanovem laboratoriju so porabljeno delo žarnice merili z inačico Siemensovega elektrodinamometra imenovanega "ergometer". Stefanova komisija je izdala skupno 177 certifikatov v nemškem jeziku, med njimi 22 za žarnice. Zadnjega je Stefan podpisal še sredi leta 1885.

3.11.1883 so razstavo na Dunaju zaprli. Senekovič, profesor fizike med leti 1874-1884, ravnatelj ljubljanske gimnazije (in realke), predsednik Muzejskega društva in pisec fizikalnih učbenikov iz let 1883 in 1892, je poročal: "... Radostno omenjam, da so pripoznano najboljše oblokovne svetilnice izvajali Avstrijani, in sicer Slovani... Dočim pošilja pri oblokovnih svetilnicah plamen med ogljema na vse strani, nastaja svetloba pri žarnicah vsled tega, da električni tok ogljeno nit v zraku praznem prostoru razbela... Edison jemlje tanka bambusova vlaknenca ter jih zogleni. Tako ogljeno nit pritrdi potem v majhni, hruški podobni posodi z njenima koncema na platinovi žici, v steklo uvarjeni; iz posode pa odstrani zrak kolikor more... Ženstvo je (na razstavi) najbolj zanimala uporaba električne luči za razsvetljevanje stanovanj..." (Senekovič, 1883, 725-6).

V poročilu znanstvene komisije, ki ga je uredil Stefan več kot dve leti po koncu razstave, je Obermayer objavil dvomljive meritve, po katerih porabijo žarnice pri izmeničnem toku za enako količino svetlobe več energije od enosmernih. Ker meritve niso bile dovolj natančne, jih je nameraval Stefan ponoviti, vendar rezultatov ni objavil (Boncelj, 1960, 49, 51, 54, 83).

Stefanovo in Edisonovo raziskovanje ni sovpadalo le pri žarnici. Tasimeter, ki ga je Edison izumil neposredno pred žarnico, je bil namenjen meritvam toplote zvezd in Sončeve korone. Uporabili so ga pri opazovanju popolnega mrka leta 1878, naslednje leto pa so objavili njegov opis s fotografijami. Istočasno je Stefan objavil svoj zakon o sevanju in z njim prvi smiselno določil temperaturo Sonca tudi na osnovi meritev J.W. Draperja, očeta Edisonovega prijatelja.

## ELEKTRIČNA ŽARNICA NA SLOVENSKEM

Leta 1880 so v Trziču prvič na Slovenskem uporabili električno energijo za razsvetljavo. Aprila 1883 je zasvetila v mlinu Karla Scherbauma v Mariboru. Naslednje leto je zasvetilo 12 obločnic v Postojnski jami, v Škofji Loki pa je začela obratovati prva javna elektrarna pri nas (Kos, 1976, 79).

Leta 1894 je tovarnar sukna Alojzij Krenner del ustvarjene električne energije parne elektrarne ponudil v odkup občini za potrebe javne razsvetljave Škofje Loke. Občina je Krennerju plačevala po 360 goldinarjev na leto, on pa se je po pogodbi, podpisani dne 8.5.1894, obvezal, da bo 30 let osvetljeval ulice mesta "vsaki dan od pričetka mraka do dveh čez polnoč in od tričetrt na šest zjutraj do belega dne s 40 električnimi žarnicami po 16 normalnih sveč" po sistemu Siemens & Halske. Podobno je že dve leti prej storila Trboveljska premo-

gokopna družba s parnim generatorjem strojnice rudnika v Kočevju, ki je poleg toka za lastno razsvetljavo dajal elektriko tudi mestu za obločnice po nekaterih ulicah.



Slika 9. Obločna svetilka v Kočevju leta 1893 (Brate, 1996, 4)

Ob gradnji vodarne so Kočevjarji dognali, da bi stroji za pogon vodnih črpalk lahko proizvajali tudi elektriko. Zato so dopolnili načrte deželnega inženirja J.V. Hraskyja. 10.10.1896 so dobili gradbeno dovoljenje za gradnjo elektrarne s 45 KS. Od 20.3.1896 je malo znano gradbeno podjetje Carl Greinitz Neffen iz Gradca 176 dni gradilo strojnico, električno centralo, vodovodno napravo in upravno zgradbo. Električno opremo za strojnico je dobavila tovarna Franz Pichler iz Weiza, znana brnska tovarna Brand & Lhuillier pa je dobavila kotle in parna stroja, povezana s plunžerskimi črpalkami za črpanje vode. Tako sta parna stroja lahko hkrati poganjala tako vodno črpalko, kakor tudi dva dinamo stroja. Proizvajala sta enosmerni tok z napetostjo 2 x 150 V, kar je bilo za tiste čase zelo veliko. Za rezervo je bil postavljen še manjši dinamo, poleg njega pa stikalna plošča in izravnalna akumulatorska baterija z 200 elementi in kapaciteto 56-80 Ah. 19.11.1896 so v Kočevju odprli 4 km vodovod električne razsvetljave s 700 žarnicami po 16 sveč in tokovodniki preseka 8 mm<sup>2</sup>. Tako je Kočevje postalo prvo v celoti elektrificirano mesto na Slovenskem (Brate, 1996, 3-6).

V Ljubljani so že leta 1889 ustanovili posebno komisijo, ki naj bi preučila možnosti za gradnjo hidrocentrale ali termocentrale. Čeprav so predlagali termocentralo na izmenični tok, se je mestni svet po predlogu dunajskega strokovnjaka odločil za enosmerni tok in dal postaviti termoelektrarno leta 1897 na neprimernem kraju v Fužinah pri Ljubljani, saj v bližini ni bilo tekoče vode in železnice. Termoelektrarna je imela dva parna stroja po 200 KM in dve dinami po 140 kW za 300 V. Iz elektrarne je bil napeljan kabel do magistrata, kjer so iz akumulacijske postaje napajali omrežje med 24. in 5. uro zjutraj, ko je elektrarna stala, dokler niso leta 1901 zaradi tramvaja vpeljali celodnevno obratovanje.

1.1.1898, poltretje leto po potresu, je na ljubljanskih ulicah zasvetilo prvih 794 žarnic in 48 obločnic, 149 uporabnikov pa je imelo 6358 žarnic, 89 obločnic, 12 motorjev in 3 aparate s skupno 290 kWh. Do leta 1905 so električne žarnice v Ljubljani prevladale nad plinsko razsvetljavo, ki se je sicer z Auerjevimi "žarnicami" obdržala do leta 1946 (Kos, 1981, 162-164).



Slika 10. Električna žarnica ob leta 1896 zgrajeni pošti na Čopovi ulici na fotografiji iz leta 1909 (Marjan Drnovšek, Ljubljana na starih fotografijah, Zgodovinski arhiv Ljubljana, 1985)

## SKLEP

Letos mineva sto let, od kar je načelnik direktorija ljubljanskega vodovoda in elektrarne I.Šubic, Stefanov študent med leti 1875-1881, prvi opisal Edisonovo žarnico v slovenski knjigi: "Svetilnica ima torej tri glavne dele: ogljeni locenj, odvodni žici in balon ali hruško, ki jih vidimo na sliki 96."

Med tem pa je Edisonovo delo prešlo v legendo. 21.10.1929 je nekdanji Edisonov delavec Henry Ford (1863-1947) povabil Edisona naj ob petdesetletnici ponovi svoj poskus z žarnico v prenovljenem Menlo Parku (Pretzer, 1989, I).

## LITERATURA

Guus Bekooy, Philips Honderd, Philips, Eindhoven, 1991

Josip Boncelj, Jožef Stefan in njegovo delovanje na področju elektrotehnike, Elektrotehniška prosveta Slovenije, Ljubljana, 1960 (ponatis iz Elektrotehniškega vestnika)

Tadej Brate, Ivan Kordiš in Irena Škufca, Vodarna in elektrarna mesta Kočevje 1896-1996, Pokrajinski muzej Kočevje, 1996

Thomas Alva Edison (1847-1931), The action of heat in vacuo on metals, prebrano pred AAAS na srečanju v Saratogi, Chem. News, 40 (26.9.1879) str.152-154

On the use of the Tasimeter for Measuring the Heat of the stars and of the Sun's Corona, American Journal of Science and Arts (Silliman's Amer.J.) 17 (1879), 52-54 (tudi v Amer.Assoc.Proc.)

The papers of Thomas A. Edison (ur.R.A.Rosenberg in drugi), Volume 2. From workshop to laboratory, June 1873-March 1876, The Johns Hopkins University Press, 1991

Volume 3. Menlo Park: the early years, April 1876-December 1877, The Johns Hopkins University Press, 1994

Robert Douglas Friedel (r. 1950), Paul Israel, Bernard S.Finn, Edison's Electric Light, Biography of an Invention, Rutgers University Press, New Brunswick, New Jersey, 1986

David A. Hounshell, Edison and the Pure Science Ideal in 19th-Century America, Science 207 (8.2.1980) str. 612-617

Franz Klein (redacteur), Bericht über die internationale elektrische Ausstellung Wien 1883, Unter Mitwirkung hervorragender Fachmänner, herausgegeben von niederösterreichischen Gewerbevereine, Wien, Verlag von L.W.Siedel & Sohn, 1885

Janez Kos, Kranjske deželne elektrarne, ZČ 30 (1976) str.79-144  
Oris poglavitnih točk razvoja nekaterih komunalnih dejavnosti v Ljubljani 1850-1941, Kronika 29 (1981) str.159-166

William S.Pretzer in drugi, Working and inventing: Thomas A.Edison and the Menlo Park Experience, Henry Ford Museum & Greenfield Village, Dearborn, Michigan, 1989

Andrej Senekovič (1848-1926), Črtice z dunajske električne razstave, Ljubljanski Zvon, 1883, str.720-727 in 790-795

Michel Serres, A History of Scientific Thought, Bordas, Paris, 1989, prevod: Blackwell Publishers Ltd. 1995

Georg Siemens, History of the house of Siemens, vol. I, in II, Karl Alber, Freiburg/Munich, 1957

Ernst Werner Siemens (1816-1892) Selbstregulierende elektrische Lampen von Siemes & Halske, izvleček iz angleškega patenta št.2006, 5.6.1873, ponatis v Wissenschaftliche und technische Arbeiten, 2. del: Technische Arbeiten, Berlin, Julius Springer, 1891

Jožef Stefan (1835-1893), Vortrag über die Ziele der Techn.Wissenschaftlichen Commission, Zeitschrift des Elektrotechnischen Vereines in Wien, 1 (1883) str.269

Ivan Šubic (1856-1924), Električna, nje proizvodnja in uporaba. SM, Ljubljana, 1897

A. Ritter von Urbanitzky (elektrotehnik, Reitlingerjev sodelavec na dunajski politehniko leta 1876), Das elektrische Licht, str. 385-470 v zborniku urednika Kleina, 1885

## UPORABLJENE OKRAJŠAVE

AAAS - American Association for the Advancement of Science

CCE - Compagnie Continentale Edison iz Pariza

GE - General Electric Co., Schenectady (Edisonovo podjetje)

SEE - Société Électrique Edison iz Pariza

UELC - United Electric Lighting Company iz Londona

## DODATEK:

### TABELA VAŽNEJŠIH DOGODKOV V RAZVOJU ELEKTRIČNE ŽARNICE

leto	iznajditelj	narodnost	žarilni element	okolje
1838	Jobard	belgijska	ogljje	vakuum
1840	William Robert Grove (1811-1896)	angleška	platina	zrak
1841	F.de Moleyns	angleška	ogljje	vakuum
1845	J.W.Starr(1821-1846), King	ameriška	platina, ogljje	zrak, vakuum
1848	Staite	angleška	platina/iridij	zrak
1849	Petrie	ameriška	ogljje	vakuum
1850	Shepard	ameriška	iridij	zrak
1852	Roberts	angleška	ogljje	vakuum
1856	de Changy	francoska	platina,ogljje	zrak, vakuum
1858	Gardiner in Blossom	ameriška	platina	vakuum
1858	Heinrich Goebel	nemška, ameriška	platina	vakuum
1859	Moses G. Farmer	ameriška	platina	zrak
1860	Joseph Wilson Swan (1834-1906)	angleška	platina	vakuum
1865	Adams	ameriška	ogljje	vakuum
1872	Aleksandr Nikolaevič Lodigin(1847-1923)	ruska	ogljje	vakuum, dušik
1873	Kon(n)	ruska	ogljje	vakuum
1875	Kosloff	ruska	ogljje	dušik
1876	Bouliguine	ruska	ogljje	vakuum
1878	Fontaine	francoska	ogljje	vakuum
1878	Lane-Fox	angleška	platina/iridij; azbest/ogljje	dušik, zrak; dušik
1878	Sawyer, Man	ameriška	ogljje	dušik
1878	Hiram Maxim	ameriška	ogljje	ogljikovodnik
1878	Farmer	ameriška	ogljje	dušik,vakuum
1878	Edison	ameriška	platina	zrak, vakuum
1878	W.Siemens	nemška	kovine	zrak
1879	Swan	angleška	ogljje	vakuum
1879	Edison	ameriška	ogljje	vakuum

# NASVETI

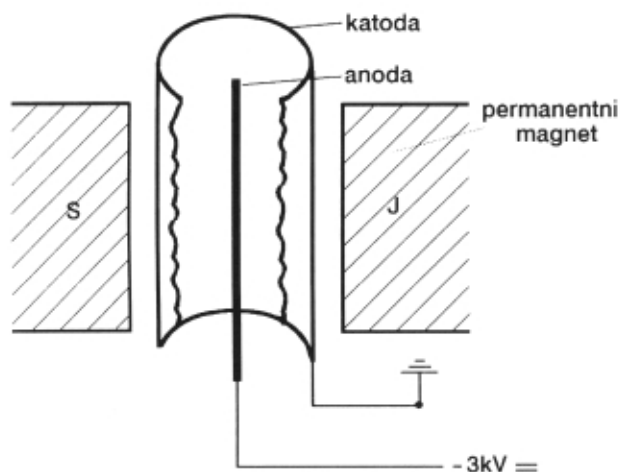
## Čiščenje Penningovih merilnih glav

Penningov merilnik vakuumu je najbolj pogosto uporabljen instrument v visokovakuumski tehniki za merjenje celotnega (totalnega) tlaka v področju od  $10^{-2}$  do  $10^{-6}$  mbar. Posebne izvedbe teh merilnikov zmorejo meriti še nižje tlake, celo v področju ultra visokega vakuumu.

Odlukujeta ga predvsem dve lastnosti: robustnost in enostavna konstrukcija. Zato pa ima tudi precej "prirojenih" napak, ki so posledica še ne dovolj raziskane plazme, predvsem njene nestabilnosti.

Za osvežitev spomina iz osnov vakuumske merilne tehnike naj vas spomnim, da je Penningov merilnik ionizacijski s hladno katodo. To je v bistvu dioda, ki ima le katodo in anodo, med katere pritisnemo visoko enosmerno napetost nekaj kilovoltov (do 3 kV), sl.1. Če je v taki elektroniki (diodi), ki je priključena na vakuumski sistem, tlak nižji od  $10^{-1}$  mbar, izhajajo iz katode elektroni, ki na svoji poti proti anodi ionizirajo plinske molekule. Da bi bili elektroni še bolj uspešni pri zadevanju v plinske molekule, torej pri tvorjenju ionov, jim pot do anode podaljšamo z magnetnim poljem, ki prisili elektrone, da se gibljejo po daljših, spiralnih poteh. Nastane plazovita ionizacija (razelektritev, plazma). Ioni se usmerijo na katodo. Tok razelektritve ali ionski tok, ki ga lahko merimo, je odvisen od tlaka plina in nam rabi kot merilo za njegovo ugotavljanje.

Kot smo že omenili, se nastali ioni usmerijo na katodo, ki jo bombardirajo - material katode se napršuje po okolici in jo onesnažuje. To "onesnaženje" pa vpliva na meritev ionskega toka, posredno torej na meritev tlaka. Ko opazite, da se instrument, ki kaže tlak, "nenormalno" vede (njegov kazalec sunkovito skače sem ter tja po merilni skali ali pa je "tlak" stalen in visok, čeprav črpate vakuumsko napravo v normalnih razmerah, pri čemer ste dan ali dva prej dosegli mnogo nižje tlake v



Slika 1. Principialna shema Penningove merilne glave

enakem času) je skrajni čas, da merilno glavo očistite, tako kot vsako drugo vakuumsko črpalko (Ni pomote! Penningov merilnik je istočasno tudi ionsko-razprševalna črpalka. Tanka plast razpršenega katodnega materiala pridno getra oz. adsorbira in absorbira okoliške pline).

Da bi lahko očistili merilno glavo, jo morate najprej sneti z vakuumskega sistema in odklopiti priključni električni kabel, nato pa ugotoviti, kako najbolj preprosto priti v njeno notranjost. Zato potrebujete nekaj domiselnosti in spretnosti. Pri nekaterih konstrukcijah je treba najprej odstraniti permanentni magnet, pri drugih, novejših izvedbah pa ne. Če morate odstraniti magnet, si dobro zapomnite (natančno označite) njegovo lego. Ko boste po čiščenju na koncu spet pritrdili magnet, vedite, da bo umeritev instrumenta popolnoma napačna, če bo (magnet) zasukan več kot 10 kotnih stopinj od prvotno nastavljenega lege.

Pri novejših izvedbah merilnih glav je na spodnji strani prirobnica, ki drži anodo (ki je v obliki ravne žice, debeline okoli 1 mm, ali štirioglatega pravokotnega okvirja, narejenega, prav tako iz žice, ali kovinskega prstana). Odvijte vijake, izvlecite anodo in pri tem ne poškodujte tesnilke. Vse, kar je še ostalo od te merilne elektronke (diode), je le še katoda. Navadno je katoda narejena iz nerjavne pločevine (debelina okoli 0,3 mm), oblikovana na poseben način, tako da se tesno prilega notranjim oblinam masivnega dela merilne glave (Najpogostejši obliki preseka katode sta krog ali stlačena elipsa.). Ta pločevinasti del izvlecite iz ohišja, če se le da, sicer pustite katodo v ohišju.

Ko je tako razstavljena Penningova glava pred vami na mizi, vzemite najfinejši smirkov papir in očistite onesnažene kovinske površine, tako katodne kot anodne. Anodni izolator samo obrišite z vato, da odstranite napršeno kovinsko plast. Na koncu še vse skupaj operite v etilnem alkoholu, posušite in glavo sestavite natančno tako, kot je bila prvotno.

Po več letih delovanja se zgodi, da je katoda tako zbombardirana, da se na njej pojavijo luknje (perforacije). Tako katodo zamenjajte z novo, ki jo dobite pri proizvajalcu, ker le on ve, iz kakšnega materiala je narejena. Če tega ni mogoče storiti, je še najbolje, da vzamete enako debelo nemagnetno nerjavno pločevino in jo ukrojite po vzorcu.

Da vam tega poslednjega ne bo treba delati, pa tudi ne prepogosto čistiti, vam svetujem, da vklapljate Penningov merilnik na vaših vakuumskih napravah le tedaj in za kratek čas, ko zares hočete pomeriti tlak. Če se boste ravnali po tem nasvetu, potem lahko vsa opisana navodila mirno pozabite.

Dr. Jože Gasperič  
Institut Jožef Stefan, Jamova 39, Ljubljana

## V spomin Antonu Žabkarju (1949-1997)



*Samo nekaj dni pred svojim osemindesetim rojstnim dnevom je izmučen po hudi bolezni umrl naš prijatelj in sodelavec Anton Žabkar. Rodil se je leta 1949 v Ljubljani. Po končani gimnaziji je študiral tehnično fiziko na Naravoslovno-matematični fakulteti v Ljubljani, kjer je leta 1974 tudi diplomiral. Po diplomi se je zaposlil na Institutu Jožef Stefan v Odseku za elektronsko mikroskopijo, pozneje v Odseku za tanke plasti in površine, kjer je delal vse do predčasne upokojitve leta 1994.*

**Anton Žabkar** se je ukvarjal z raziskavami površin različnih materialov, s tankimi plastmi za mikroelektronska vezja in keramičnimi prevlekami za zaščito orodij in strojnih delov pred obrabo in korozijo. Na vseh treh področjih je dosegel zavidljive uspehe. Vpisal se je tudi na podiplomski študij in opravil vse izpite, za pripravo magistrskega in doktorskega dela pa mu je zaradi zdravstvenih težav in drugih obremenitev zmanjkalo časa in energije.

Sodelavci smo ga cenili, ker je bil pri svojem delu sistematičen in natančen, predvsem pa smo ga poznali kot izvrstnega konstruktorja najzahtevnejših vakuumskih sistemov in naprav. Za raziskave površinskih sprememb materialov pri obstreljevanju z lahkimi ioni je konstruiral nizkoenergijski (5-30 keV) pospeševalnik. Konstrukcija tega pospeševalnika je zahtevala ogromno znanja z najrazličnejših področij, saj je bilo potrebno izdelati ionski izvir, ionsko optiko, sistem za energijsko in masno ločevanje ionov, vakuumski sistem ter več elektronskih naprav. Pospeševalnik smo vrsto let uporabljali za študij vplivov ionskega obstreljevanja grafita in različnih jekel, ki se uporabljajo za izdelavo sten fuzijskih reaktorjev vrste tokamak. V začetku osemdesetih let je sodeloval pri mednarodnih projektih, ki sta jih financirala Mednarodna agencija za atomsko energijo (IAEA) in National Science Foundation (NSF) iz Washingtona. Predmet raziskav je bil študij topografskih sprememb (erozija, mehurčenje (blistering), remisija, razprševanje) različnih jekel (Inconel 600, Inconel 625, PE 16, Hastalloy, SS 316 in prokron) ter grafita pri obstreljevanju z ioni devterija, helija in argona. Naštete pojave smo raziskovali v energijskem območju med 5 in 20 keV. Konstruiral je tudi nizkoenergijski ionski izvir s širokim snopom, ki ga poznamo pod imenom Kaufmanov ionski izvir (premer ionskega curka je približno 20 mm, energija argonskih ionov pa od 200 do 600 eV) in ga uporabljamo za študij čiščenja kovinskih površin z ioni.

Osnovno področje njegovih raziskav pa so bile tanke plasti. Ukvarjal se je z njihovo pripravo, karakterizacijo in uporabo. Poleg plasti za integrirana vezja so ga zanimale še tanke plasti za kovinske in kermetne upore, prevodne tankoplastne elektrode (t.i. plasti ITO), odbojne plasti za infrardečo svetlobo in večplastne strukture za pripravo standardov za globinske profilne analize. Sistematično je raziskoval vpliv toplotne obdelave in termično desorpcijo implantiranih argonovih atomov na stabilnost napršenih uporabnih plasti. Za

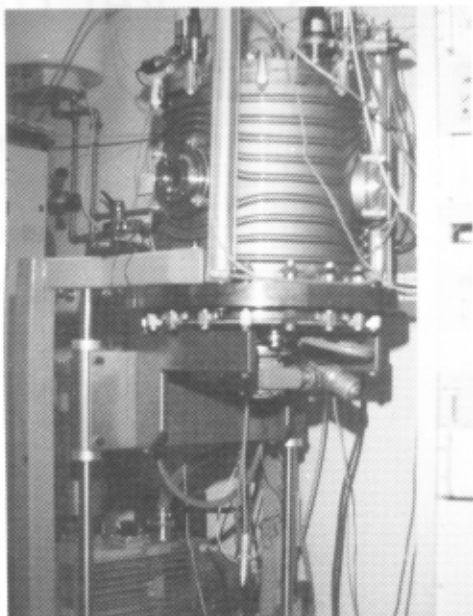
izdelavo tankoplastnih senzorjev za optične pomike je postavil laboratorijski fotolitografski postopek. Zadnjih deset let svoje strokovne življenjske poti pa se je ukvarjal s trdimi zaščitnimi prevlekami, kjer je bil soavtor dveh patentov. Sodeloval je pri priredbi naprševalnika Sputron za pripravo keramičnih tankih plasti na osnovi TiN. Na začetku osemdesetih let pa je konstruiral eksperimentalno napravo, v kateri je napršil prve keramične prevleke TiN na orodja kompliciranih oblik. Izkušnje, ki si jih je pridobil pri tej napravi, je pozneje uporabil pri konstrukciji profesionalne naprave za industrijsko uporabo. Naprava, ki jo uporabljamo še danes, je v bistvu cilindrični magnetron. Pozneje je konstruiral še plannarni magnetron s premerom tarče 100 mm.

V letih od 1983 do 1985 je sodeloval pri postavitvi Centra za trde prevleke v Domžalah in pri izobraževanju tehnikov za delo na profesionalni Balzersovi napravi za ionsko prekrivanje BAI 730. V naslednjih letih je veliko energije vložil v delo s partnerji iz industrije. Svetoval jim je, kakšno orodno jeklo naj izberejo za izdelavo nekega orodja, kako naj pripravijo površino le-tega in kako naj izberejo optimalne parametre obdelave. Skupaj s sodelavci je na tem področju opravil pionirsko delo.

Konec osemdesetih let mu je bolezen onemogočila kakršnokoli fizično aktivnost. Naslednjih nekaj let se je ukvarjal s preučevanjem strokovne literature in nam koristno pomagal z nasveti. Potem pa mu je bolezen onemogočila še to delo.



*Del nizkoenergijskega pospeševalnika za študij interakcij ionov s površinami tankih snovi*



*Cilindrični magnetron za naprševanje TiN trdih zaščitnih prevlek*

Rezultate raziskovalnega dela je predstavil na številnih mednarodnih znanstvenih srečanjih. V uglednih mednarodnih revijah je objavil več deset znanstvenih

člankov, v zbornikih mednarodnih in domačih konferenc pa več kot 50 referatov. Je tudi avtor več strokovnih in poljudno-znanstvenih prispevkov. Za raziskovalne dosežke na področju interakcij ionov in plazme s površinami trdnih snovi, je dobil skupaj s sodelaci leta 1986 nagrado Sklada Borisa Kidriča. Istega leta je skupaj z dr. Borisom Navinškom dobil nagrado za izum Trde zaščitne prevleke iz titanovega nitrída za povečanje življenjske dobe orodij in strojnih delov.

Svoje konstrukcijske sposobnosti je uporabil tudi pri zasnovi pripomočka za razgibavanje bolnikov z multiplo sklerozo, za kar je prejel od Ministrstva za zdravstvo, družino in socialno varstvo Republike Slovenije posebno nagrado.

Tone Žabkar je bil aktiven član Društva za vakuumsko tehniko Slovenije. Od leta 1982 do 1987 je bil član Izvršnega odbora. Sodeloval je pri več pomembnejših akcijah društva, med drugim pri pripravi gradiva za zbornik o tankih plasteh.

Bolezen, ki ga je priklenila na posteljo, je zlomila njegovo telo, ne pa tudi njegovega duha. Do konca je ohranil smisel za humor, iskrivost in svežino misli. Zato sem ga občudoval in zato sem ga imel rad. Ponosen sem, dragi Tone, da sem bil tvoj prijatelj. In to tudi ostanem.

Peter Panjan

## IZOBRAŽEVALNI PROGRAM Društva za vakuumsko tehniko Slovenije - 1998

Vse uporabnike vakuumske tehnike in druge interesente obveščamo, da so v letu 1998 predvideni naslednji strokovnoizobraževalni tečaji:

### 1. NETESNOST SISTEMOV IN NAPRAV

15.-16. april in 14.-15. oktober

Vse več je izdelkov in tehnologij, kjer hermetičnost posod in cevskih sistemov igra pomembno vlogo, npr: hladilni agregati, posodice za aerosole, prehranske konzerve, specialni ventili, hermetično zaprte elektronske komponente, v reaktorski tehniki, srčni vzpodbujevalci, tesnila, platišča avtomobilskih koles, itd. V tehniški praksi se pri vzdrževanju nadtlaka oz. podtlaka vedno pogosteje srečujemo s predpisi o preverjanju tesnosti (zahteve po kakovosti proizvodov, ISO 9000 itd) in s tozadevnimi postopki. S tečajem jih želimo predstaviti in približati uporabniku. Vsebina predavitve, ki obsega 9 ur predavanj in demonstracij, je naslednja: teorija črpanja, osnove vakuumskih merilnikov in opredelitev velikosti puščanja; materiali, vrste spojev in tehnologije spajanja; metode iskanja netesnih mest; iskanje netesnosti s helijevim iskalnikom netesnosti; vrste netesnosti in njih odpravljanje oz. preventiva; kontrola tesnosti kot osnova za kvaliteto proizvodov, standardi s področja netesnosti ter primeri iz domače in tuje prakse. Cena tečaja je 20.000 SIT. Udeleženci prejmejo zbornik predavanj "Osnove vakuumske tehnike" in potrdilo o opravljenem tečaju. Za topli obrok, kavo in sok bo poskrbljeno.

### 2. VZDRŽEVANJE VAKUUMSKIH NAPRAV

2.-4. junij in 17.-19. november 1998

Pod tem naslovom se obravnava predvsem tematika, ki jo srečujemo v tehniki grobega vakuumu. To je: delovanje, vzdrževanje in popravila rotacijskih črpalk, pregled in uporaba različnih črpalk, ventilov in drugih elementov, meritve vakuumu, osnove odkrivanje netesnosti v vakuumskih sistemih, materiali za popravila, tehnike čiščenja in spajanja, skupno 20 šolskih ur, od tega tretjina praktičnih prikazov in vaj. Cena tečaja je 32.000 SIT. Vsak tečajnik bo prejel tudi

brošuro "Osnove vakuumske tehnike za vzdrževalce naprav" in potrdilo o opravljenem tečaju. Za topli obrok, kavo in sok bo poskrbljeno.

### 3. OSNOVE VAKUUMSKE TEHNIKE

2.-4. junij ter 17.-19. november 1998

Pri tem tečaju je večji poudarek na teoretičnem razumevanju snovi. Obravnava so vsa področja, omenjena v tečaju za vzdrževalce in poleg tega še: pomen in razvoj vakuumske tehnike, fizikalne osnove, črpalke za visoki vakuum, tankoplastne in druge vakuumske tehnologije, čisti postopki, analize površin ter doziranje, čiščenje in preiskave plinov, skupno 26 šolskih ur z vajami in ogledom Inštituta za elektroniko in vakuumsko tehniko. Cena tečaja je 38.000 SIT. Udeleženci prejmejo zbornik predavanj "Osnove vakuumske tehnike" in potrdilo o opravljenem tečaju. Za topli obrok, kavo in sok bo poskrbljeno.

### 4. Tečaj "Osnove vakuumske tehnike za srednješolske predavatelje"

(namenjeni za popestritev pouka fizike in tehničnih znanj na srednjih in višjih šolah) bodo ob petkih in sobotah, predvidoma 12.-14. marca, 23.-25. aprila, 10.-12. sept. in 24.-26. septembra 1998. Podroben razpis zanje je objavljen v Katalogu izobraževalnih programov MŠŠ 97/98.

Vsi tečaji se pričnejo ob 8.00 uri v knjižnici Inštituta za elektroniko in vakuumsko tehniko, Teslova 30, Ljubljana. Podrobnosti o tečajih najdete tudi na internetu.

Prosimo vse, ki jih vsebina zanima, da se informativno javijo čim prej; za dokončno potrdilo udeležbe pa velja kopija položnice o plačilu, najkasneje tri dni pred pričetkom tečaja, na naslov:

Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije, Teslova 30, 1111 Ljubljana (št. žiro računa: 50101-678-52240). Prijave sprejema organizacijski odbor (Koller, Spruk, Mozetič, Nemanič), ki daje tudi vsa dodatna pojasnila (tel. 061 177-66-00, 126-45-92). V primeru premajhnega števila kandidatov tečaj odpade, zainteresenti bodo povabljeni na naslednji rok.



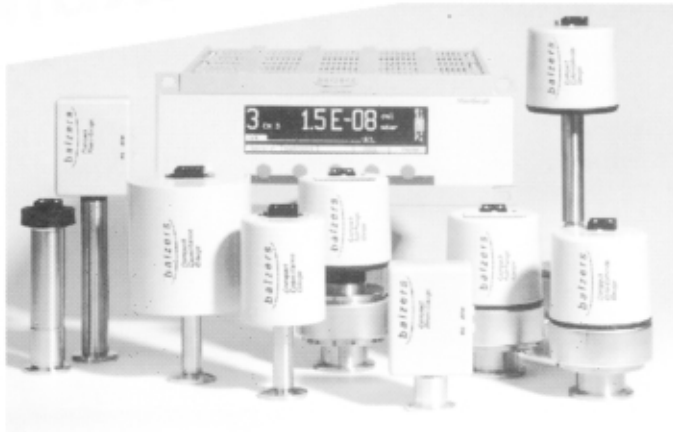


SCAN d.o.o., zastopniško servisno podjetje  
Breg ob Kokri 7, 4205 Preddvor, Slovenija  
Tel. +386 64 451 383, Fax +386 64 451 050

*balzers*

*Instruments*

*Your  
vacuum measurement*



**New**  
Compact Piezo Gauge  
Compact Capacitance Gauge  
Compact Process Ion Gauge  
Compact Pirani Gauge  
Compact Cold Cathode Gauge  
Compact FullRange™ Gauge

**10<sup>-11</sup> mbar**

**1000 mbar**

*Easy high performance  
gas analysis and RGA*

*Mouse-click,  
pre-programmed operation and  
total freedom to operate manually*

*Fast, interference-free  
multiplexing with LAN fiber optic  
communication*

*Easy system integration via  
analog/digital inputs and outputs*



**PFEIFFER**  **VACUUM**

Pfeiffer Vacuum Austria  
Diefenbachgasse 35  
A-1150 Wien  
Tel +43 1 894 17 04  
Fax +43 1 894 17 07

K090e

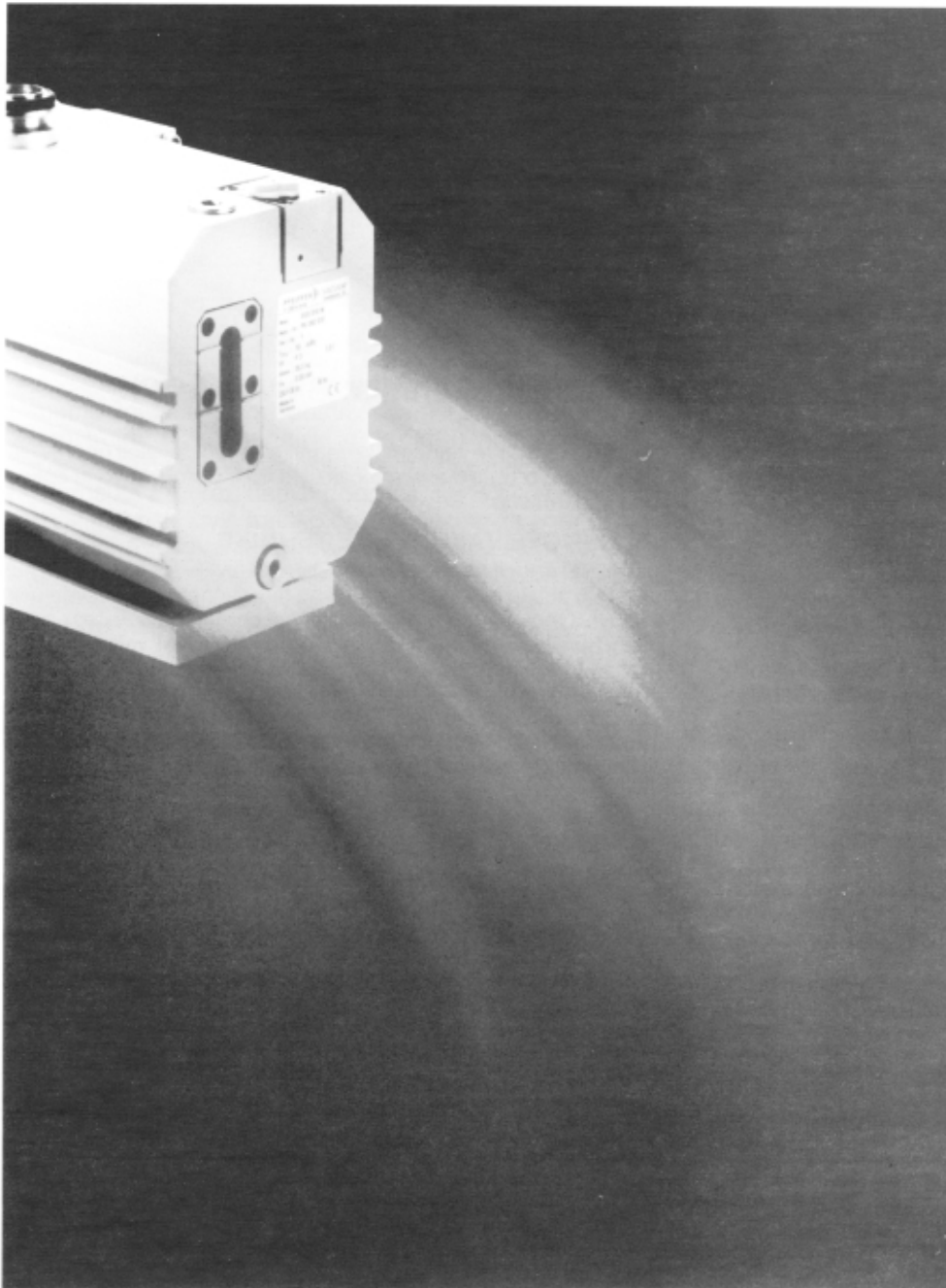


SCAN d.o.o., zastopniško servisno podjetje  
Breg ob Kokri 7, 4205 Preddvor, Slovenija  
Tel. +386 64 451 383, Fax +386 64 451 050

PFEIFFER  VACUUM

Pfeiffer Vacuum Austria GmbH  
Diefenbachgasse 35  
A-1180 Wien  
Tel. +43-1-894-1704  
Fax +43-1-894-1707  
Internet: <http://www.pfeiffer-vacuum.de>

*If you find an even better sealed rotary vane pump, we'll gladly take our new 010 M back again.*



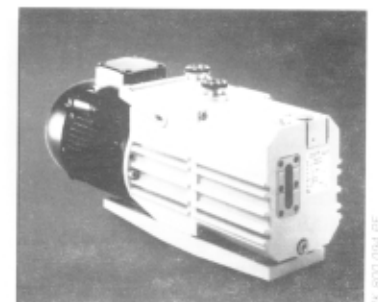
And that's a promise! If you really find a better sealed rotary vane pump in the first 99 days after advice and purchasing, we'll take our new DUO 010 M back. The hermetic sealing is a result of the completely new "integrated magnetic coupling" drive concept. Without a continuous rotor shaft, there's no more need for a rotary shaft seal. This prevents leaks, minimizes maintenance and enhances MTTF (Meantime to failure).

Further advantages are:

- High pumping speeds from a small pump
- No oil leaks, therefore easy on the environment
- Built-in safety valve for process integrity

All in all, the new DUO 010 M is an environment-friendly pump for economical and reliable vacuum systems.

Your M model will be so good that we're absolutely certain you'll want to keep it.



PK 800 004 PE

# MEDIVAK

MEDIVAK, d.o.o.  
Šolska ulica 21  
SLO - 1230 Domžale

tel. fax : 00386 61 713060  
mobitel : 0609 615 455  
žiro račun : 50120-601-114647

## LEYBOLD

### ZASTOPSTVO SERVIS SVETOVANJE

- Vakuumske komponente in naprave
- Vakuumske tehnologije, trde in tanke plasti, analitika
- Kontrola vakuumskih naprav in sistemov
- Odkrivanje netesnosti
- Izposoja vakuumskih komponent
- 24 urni servis

## PRODAJNI PROGRAM "LEYBOLD"

### Vakuumske črpalke

- Rotacijske vakuumske črpalke s priborom
- Eno in dvostopenjske (1 do 1200 m<sup>3</sup>/h)
- Roots vakuumske črpalke - RUVAC (150 do 13000 m<sup>3</sup>/h)
- Membranske in ejektorske vakuumske črpalke - DIVAC 2,4 L
- Difuzijske črpalke (40 do 50.000 l/s)
- Turbomolekularne črpalke (50 do 4500 l/s)
- Sorpcijske črpalke, kriočrpalke, ionsko-getrske in sublimacijske titanske črpalke

### Vakuumski črpalni sistemi

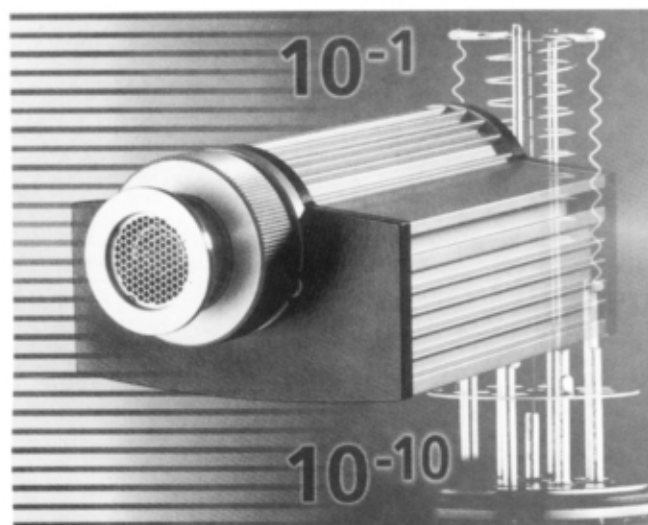
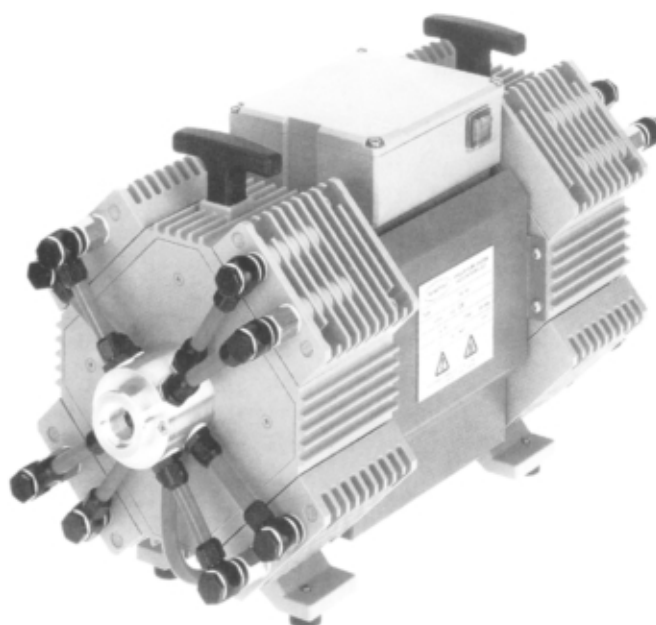
- za kemijsko in drugo industrijo

### Vakuumski ventili

- Varnostni, dozimi
- Kroglični, loputni in UVV
- Prehodni in kotni KF, ISO-K, ISO-F

### Vakuumski elementi in prirobnice

- Serije KF, ISO-K, ISO-F in UHF



### Mehanske in električne prevodnice Merilniki vakuuma in kontrolni instr.

- Absolutni medtlaki in merilec delnih tlakov (od 1.10<sup>-12</sup> do 2000 mbar)

### Procesni regulatorji

### Detektorji netesnosti (puščanja)

- Helijski in freonski detektorji

### Masni spektrometri s priborom

### Vakuumska olja, masti, rezervni deli



✳ ✳ ✳ ✳ ✳ Srečno novo leto ✳ ✳ ✳ ✳ ✳

## Vsestranska linija mikrovalovnih naprav za raziskave in kontrolo kvalitete

### MIKROVALOVNI RAZKLOP / EKSTRAKCIJA

#### MEGA

Mikrovalovna laboratorijska enota za vsestransko pripravo vzorcev za AA, ICP, ICP-MC

- vakuumsko sušenje
- kislini razklop
- vakuumsko odparevanje kislin po končanem razklopu



### MIKROVALOVNI SEŽIG

#### PYRO

Čas sežiga se skrajša iz ur na minute

#### PYRO SA

Hiter sežig organskih in anorganskih snovi z žveplovo (VI) kislino

#### PYRO FLOW

Hiter sežig raznih polimernih materialov



### MIKROVALOVNO DOLOČANJE VODE/SUHE SNOVI

#### micro FAST

Mikrovalovni vakuumski sistem za določanje vode/suhe snovi

3-6 vzorcev  
v 6 minutah



### MIKROVALOVI V ORGANSKI KEMIJI

#### ETHOS MR 2.5

Mikrovalovni reaktor

Delovni volumen: 420 ml  
Tlak: 2,5 bar (35 psig)  
Temperatura: 250°C



#### ETHOS MR 30

Mikrovalovni reaktor za reakcije pri visokih tlakih

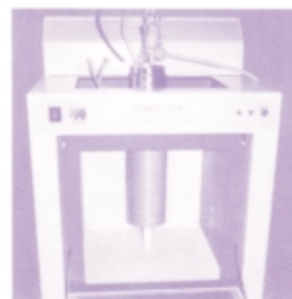
Delovni volumen: 375 ml  
Tlak: 30,0 bar (427 psig)  
Temperatura: 240°C



#### ETHOS CFR

Mikrovalovni reaktor s kontinuirnim pretokom

Pretok: 10-50 ml  
Tlak: 40 bar (570 psig)  
Temperatura: 220°C



#### ultra CLAVE

Mikrovalovni avtoklav za reakcije pri visokih tlakih do 200 bar (2900 psig) in temperaturi 30°C



... PRIHAJAJO ŠE NOVE INOVACIJE



PODROBNEJŠE INFORMACIJE BOSTE DOBILI V PODJETJU

**DR. NEMO, d.o.o.**

proizvodnja, zastopstvo, tehnična podpora in svetovanje  
Štrekljeva 3, Ljubljana

tel.: 061/125-11-05, fax: 061/125-11-10

